

Samuel Hammes Clasen

**Efeito da molécula de amido enxertada e de agentes
compatibilizantes em blendas imiscíveis de amido
termoplástico/poli(ácido láctico)**

Tese submetida ao Programa de Pós
Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Doutor em Química
Orientador: Prof. Alfredo Tibúrcio
Nunes Pires

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Clasen, Samuel Hammes

Efeito da molécula de amido enxertada e de
agentes compatibilizantes em blendas imiscíveis de
amido termoplástico/poli(ácido láctico) / Samuel
Hammes Clasen ; orientador, Alfredo Tibúrcio Nunes
Pires, 2017.

116 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis,
2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. Blendas TPS/PLA. 3.
Compatibilização. 4. Enxerto. I. Nunes Pires,
Alfredo Tibúrcio. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Título.

Samuel Hammes Clasen

Efeito da molécula de amido enxertada e de agentes compatibilizantes em blendas imiscíveis de amido termoplástico/poli(ácido láctico)

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Química

Florianópolis, 15 de dezembro de 2017.

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Orientador – UFSC

Prof. Palova Santos Balzer
UNISOCIESC

Prof. Maria do Carmo Gonçalves
UNICAMP

Prof. Ismael Casagrande Bellettini
UFSC

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Alfredo Tibúrcio pelos diversos ensinamentos profissionais e pessoais durante estes anos de pós graduação.

À Prof. Carmen por participar do processo de formação como coorientadora, mesmo sem formalização, e pela amizade.

Ao Prof. Fabio Yamashita por permitir a utilização da extrusora.

Ao Prof. Alexandre Parize pelas dicas que possibilitaram o aprofundamento e aprimoramento do trabalho.

A todos os alunos que participam e participaram do POLIMAT.

Aos meus pais e irmãos que sempre estiveram presentes na minha vida me apoiando e incentivando.

À minha esposa Naiara por fazer parte da minha vida e me apoiar em todos os aspectos.

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

À todas as pessoas que participaram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o efeito de compatibilização de blendas imiscíveis de amido termoplástico/poli(ácido láctico) (TPS/PLA). A compatibilização das blendas foi realizada: i) utilizando agente compatibilizante anfifílico ou ii) enxertando diésteres de maleato à cadeia macromolecular de amido. Foram utilizados como agentes compatibilizantes, glicerol monoestearato (GMS) ou glicerol monopropenoato (GMP), em diferentes proporções, sendo avaliado as propriedades morfológicas, mecânicas, viscoelásticas e de barreira ao vapor de água das blendas. A substituição parcial de glicerol pelos agentes compatibilizantes alterou a morfologia das blendas, reduzindo a descontinuidade na interface dos domínios de TPS/PLA, a plasticidade e a permeabilidade ao vapor de água, tornando-as mais frágeis e rígidas. No estudo da modificação química do amido foram enxertados três diferentes ésteres (dietil maleato, dipropil maleato e dibutil maleato) por reação de esterificação. Os dados experimentais de $^1\text{H-NMR}$, FTIR, DSC, SLS, ângulo de contato, XDR mostraram a efetividade da reação de enxerto. As blendas de TPS/PLA com amido enxertado foram obtidas na proporção mássica de 50/50 amido nativo/amido enxertado e caracterizadas as propriedades morfológicas, mecânicas, viscoelásticas e de barreira ao vapor de água. Independentemente do grupo enxertado foi mantida a separação de fases da matriz de TPS e domínios de PLA. Nas blendas TPS_{mod}/PLA foram identificados TPS de amido nativo e de amido enxertado. O enxerto de dietil maleato, dipropil maleato e dibutil maleato no amido tornaram as blendas de TPS_{mod}/PLA menos frágeis e mais flexíveis, com redução da permeabilidade ao vapor de água comparadas às blendas com amido puro.

Palavras-chave: Compatibilização, Enxerto, Blendas TPS/PLA.

ABSTRACT

In this study, the compatibility between thermoplastic starch (TPS) (matrix) and poly(lactic acid) (PLA) blends was evaluated. The compatibilization was investigated applying the following methods: i) use of a compatibilizing agent; and ii) chemical modification of the starch. TPS/PLA blends with compatibilizing agent were produced using glycerol monostearate (GMS) and glycerol monopropenoate (GMP) in different proportions and the morphological, mechanical, viscoelastic and barrier properties were determined. A partial substitution of the compatibilizing agents with glycerol (GMS and GMP) changed the morphology of the TPS/PLA blends, increased the interfacial interaction and decreased the plasticity and water vapor permeability. As a result, the samples became more brittle and rigid. In tests to investigate the chemical modification of the starch, three different esters (diethyl maleate, dipropyl maleate and dibutyl maleate) were grafted through an etherification reaction. The characterizations performed using $^1\text{H-NMR}$, FTIR, DSC, SLS, contact angle and XRD techniques verified the effectiveness of the graft reaction. The TPS/PLA blends with grafted starch were produced with 50/50 native starch/grafted starch and characterized according to their morphological, mechanical, viscoelastic and barrier properties. The grafted starch maintained the separation between the components of the TPS matrix and PLA domains. The blends with grafted starch showed the presence of two distinct types of TPS, the native TPS and the TPS of the grafted starch. With the grafting of diethyl maleate, dipropyl maleate and dibutyl maleate the TPS/PLA blends became less fragile and more flexible, and the water vapor permeability decreased.

Keywords: Compatibility, Grafting, TPS/PLA blends.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Representação da unidade de repetição da amilose onde n representa o número de repetições.	30
Figura 3-2: Representação da unidade de repetição da amilopectina onde n , m e o denotam o número de unidades de repetição.	30
Figura 3-3: Representação da unidade de repetição do poli(ácido láctico) onde n representa o número de repetições.	33
Figura 3-4: Representação da fórmula estrutural do glicerol monoestearato.	36
Figura 3-5: Representação da fórmula estrutural do glicerol monopropenoato.	37
Figura 3-6: Representação da fórmula estrutural do dietil maleato.	39
Figura 3-7: Representação da fórmula estrutural do dipropil maleato.	39
Figura 3-8: Representação da fórmula estrutural do dibutil maleato.	40
Figura 3-9: Esquema das etapas desenvolvidas no estudo da compatibilização entre a matriz de amido termoplástico e os domínios de PLA.	41
Figura 4-1: Imagem do aparato utilizado para as análises de permeação ao vapor de água.	48
Figura 5-1: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura da blenda controle	54
Figura 5-2: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura da blenda B/GMS-3.	54
Figura 5-3: Curvas de TanDelta <i>versus</i> temperaturas das blendas de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.	56
Figura 5-4: Curvas de tensão <i>versus</i> deformação das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.	58
Figura 5-5: Valor médio das curvas de relaxação das amostras de TPS/PLA e porcentagem de relaxação. Blenda controle e blendas com adição de GMS.	60
Figura 5-6: Ajuste ao modelo de GAB dos dados de isotermas de sorção de umidade das blendas de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.	63
Figura 5-7: Gráfico de barra dos valores de permeabilidade ao vapor d'água das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.	65
Figura 5-8: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura da blenda controle.	68
Figura 5-9: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura da blenda B/GMP-1.	68

Figura 5-10: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura da blenda B/GMP-2.	69
Figura 5-11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura da blenda B/GMP-3.	69
Figura 5-12: Curvas de TanDelta <i>versus</i> temperaturas das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.	70
Figura 5-13: Curvas de tensão <i>versus</i> deformação das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.	72
Figura 5-14: Valor médio das curvas de relaxação das amostras de TPS/PLA e porcentagem de relaxação. Blenda controle e blendas com adição de GMP.	74
Figura 5-15: Ajuste ao modelo de GAB aos dados de isotermas de sorção de umidade das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.	76
Figura 5-16: Gráfico de barra dos valores de permeabilidade ao vapor d'água das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.	78
Figura 5-17: Espectros de FTIR dos diésteres de maleato.	81
Figura 5-18: Espectros de ¹ H-NMR do ácido maleico e dos diésteres de maleato realizados em CDCl ₃	82
Figura 5-19: Esquema de reação de eterificação do amido com diéteres de maleato.	83
Figura 5-20: Espectro de ¹ H-NMR e fórmula estrutural do amido de mandioca comercial. Solvente DMSO-d ₆	84
Figura 5-21: Espectro de ¹ H-NMR do amido processado. Solvente DMSO-d ₆	85
Figura 5-22: Espectro de ¹ H-NMR do amido enxertado com dietil maleato. Solvente DMSO-d ₆	87
Figura 5-23: Espectro de ¹ H-NMR do amido enxertado com dipropil maleato. Solvente DMSO-d ₆	88
Figura 5-24: Espectro de ¹ H-NMR do amido enxertado com dibutil maleato. Solvente DMSO-d ₆	89
Figura 5-25: Imagens de microscopia eletrônica de grânulos de amido nativo.	90
Figura 5-26: Imagens de microscopia eletrônica de grânulos de amido dietil maleato.	91
Figura 5-27: Imagens de microscopia eletrônica de grânulos de amido dipropil maleato.	91
Figura 5-28: Imagens de microscopia eletrônica de grânulos de amido dibutil maleato.	92

Figura 5-29: Difratoograma de raios-X do amido nativo, amido dietil maleato, amido dipropil maleato e amido dibutil maleato.	93
Figura 5-30: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fraturas das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.....	96
Figura 5-31: Curvas de TanDelta <i>versus</i> temperaturas das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.	97
Figura 5-32: Curvas de tensão <i>versus</i> deformação das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.	99
Figura 5-33: Curvas de relaxação das amostras de TPS/PLA e porcentagem de relaxação. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.....	100
Figura 5-34: Ajuste ao modelo de GAB dos dados de isotermas de sorção de umidade das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.....	102
Figura 5-35: Gráfico de barra dos valores de permeabilidade ao vapor d'água das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teores de amilose e amilopectina em algumas fontes naturais de amido.	31
Tabela 2: Porcentagem dos componentes nas blendas de TPS/PLA.	53
Tabela 3: Temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização a frio (T_c) das fazes TPS e PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.	57
Tabela 4: Porcentagem de deformação na ruptura, módulo de Young e tensão na ruptura das amostras de TPS/PLA obtidos a partir dos ensaios de tração. Blenda controle e blendas com adição de GMS.	59
Tabela 5: Parâmetros visco elásticos ajustados a partir do modelo de Maxwell generalizado das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.	61
Tabela 6: Média e desvio padrão das constantes K, C e m_0 do ajuste do modelo de GAB aos dados de isotermas de sorção de umidade das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.	64
Tabela 7: Porcentagem do componente nas blendas de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.	67
Tabela 8: Temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização a frio (T_c) das fazes TPS e PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.	71
Tabela 9: Porcentagem de deformação na ruptura, Módulo de Young e Tensão na ruptura das amostras de TPS/PLA obtidos a partir dos ensaios de tensão versus deformação. Blenda controle e blendas com adição de GMP.	72
Tabela 10: Parâmetros visco elásticos ajustados a partir do modelo de Maxwell generalizado das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.	75
Tabela 11: Média e desvio padrão das constantes K, C e m_0 do ajuste do modelo de GAB aos dados de isotermas de sorção de umidade das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.	77
Tabela 12: Valores de integração dos picos obtidos a partir dos dados de $^1\text{H-NMR}$	86
Tabela 13: Variação de entalpia de fusão, massa molar e índice de cristalização do amido nativo e amido enxertado.	94
Tabela 14: Angulo de contato das amostras de amido enxertado.	94

Tabela 15: Temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização a frio (T_c) das fases TPS e PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.	98
Tabela 16: Porcentagem de deformação na ruptura, Módulo de Young e Tensão na ruptura das amostras de TPS/PLA obtidos a partir dos ensaios de tensão versus deformação. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.	98
Tabela 17: Parâmetros visco elásticos ajustados a partir do modelo de Maxwell generalizado das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.	101
Tabela 18: Média e desvio padrão das constantes K, C e m_0 do ajuste do modelo de GAB aos dados de isotermas de sorção de umidade das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância
Amido-proc – Amido processado
Amido-dietil maleato – Amido enxertado com dietil maleato
Amido-dipropil maleato – Amido enxertado com dipropil maleato
Amido-dibutil maleato – Amido enxertado com dibutil maleato
B/GMS-1 – Blenda TPS/PLA com 5 % de glicerol monoestearato
B/GMS-2 – Blenda TPS/PLA com 15 % de glicerol monoestearato
B/GMS-3 – Blenda TPS/PLA com 25 % de glicerol monoestearato
B/GMP-1 – Blenda TPS/PLA com 5 % de glicerol monopropenoato
B/GMP-2 – Blenda TPS/PLA com 15 % de glicerol monopropenoato
B/GMP-3 – Blenda TPS/PLA com 25 % de glicerol monopropenoato
B/amido-etil – Blenda TPS/PLA com 50 % de amido-dietil maleato
B/amido-propil – Blenda TPS/PLA com 50% de amido-dipropil maleato
B/amido-butil – Blenda TPS/PLA com 50 % de amido-dibutil maleato
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura
DMA – Análise Dinâmico Mecânica
DEM – Dietil maleato
DPM – Dipropil maleato
DBM – Dibutil maleato
FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier
GAB – Modelo matemático de Guggenheim, Anderson e Boer
GMS – Glicerol monoestearato
GMP – Glicerol monopropenoato
¹H-NMR – Ressonância Nuclear Magnética de Hidrogênio
PLA – Poli(ácido láctico)
SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura
SLS – Espalhamento de Luz Estático
TPS – Amido termoplástico
TPS_{mod} – Amido termoplástico modificado
T_g – Temperatura de Transição Vítrea
T_c – Temperatura de Cristalização
T_m – Temperatura de Fusão
XDR – Análise de Raios-X
WVP – Permeabilidade ao Vapor de Água
ΔH_m – Variação de Entalpia de Fusão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	OBJETIVOS	25
2.1.1	Objetivo Geral	25
2.1.2	Objetivos Específicos	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	MATERIAIS PARA EMBALAGEM	27
3.2	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	28
3.2.1	Amido	29
3.2.1.1	Amido termoplástico	31
3.2.2	Poli(ácido lático) (PLA)	32
3.3	BLENDAS COM AMIDO TERMOPLÁSTICO	34
3.4	COMPATIBILIZAÇÃO	35
3.4.1	Compatibilizantes anfífilos	36
3.4.1.1	Glicerol monoestearato	36
3.4.1.2	Glicerol monopropenoato	37
3.4.2	Modificação química do amido	37
3.4.2.1	Dietil maleato	38
3.4.2.2	Dipropil maleato	39
3.4.2.3	Dibutil maleato	40
3.5	DELINEAMENTO DO ESTUDO	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS COMO COMPATIBILIZANTE	43
4.1.1	Produção de blendas de TPS/PLA	43

4.2	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO.....	43
4.2.1	Síntese dos precursores.....	44
4.2.2	Síntese do amido eterificado.....	44
4.2.3	Produção de blendas de TPS _{mod} /PLA.....	45
4.3	CARACTERIZAÇÕES	45
4.3.1	Propriedades mecânicas	46
4.3.1.1	Ensaio de tração.....	46
4.3.1.2	Ensaio de relaxação	46
4.3.2	Propriedades viscoelásticas	47
4.3.3	Permeabilidade ao vapor de água.....	48
4.3.4	Isotermas de sorção de umidade	49
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura	50
4.3.6	Ressonância nuclear magnética de hidrogênio	50
4.3.7	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	51
4.3.8	Calorimetria diferencial de varredura.....	51
4.3.9	Ângulo de contato	51
4.3.10	Difração de raios-X.....	51
4.3.11	Espalhamento de luz estático	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	BLENDAS TPS/PLA COM GMS	53
5.1.1	Conclusões preliminares.....	65
5.2	BLENDAS TPS/PLA COM GMP	67
5.2.1	Conclusões preliminares.....	79
5.3	AMIDO MODIFICADO	81
5.3.1	Modificação do amido.....	81
5.3.1.1	Síntese dos diésteres de maleato	81
5.3.1.2	Eterificação do amido	83

5.3.1.3	Conclusões preliminares	95
5.3.2	Blendas de TPS/PLA com amido modificado	96
6	CONCLUSÕES	105
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
	REFERÊNCIAS.....	109

1 INTRODUÇÃO

A utilização de amido como matéria prima para a elaboração de embalagens tem sido estudada nas últimas décadas, com claras indicações sobre as potencialidades e limitações impostas pelo uso dessa matéria-prima. Dada a natureza hidrofílica do amido, os materiais produzidos a partir dele apresentam alta permeabilidade ao vapor de água e dependência das propriedades mecânicas com a umidade relativa do ambiente, propriedades inadequadas para utilização como materiais para embalagens comparados com os materiais sintéticos como poli(tereftalato de etileno), poli(cloreto de vinila) entre outros (MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008). Uma opção para contornar as limitações do amido como material de embalagem é a incorporação de outros polímeros biodegradáveis produzindo blendas com propriedades específicas (YU; DEAN; LI, 2006).

Alguns estudos de blendas amido/poliésteres têm focado na incorporação de poli(ácido láctico) (PLA) à matriz de amido, no sentido de modificar as propriedades físico-químicas da mistura. O PLA possui propriedades físico-químicas semelhantes a polímeros sintéticos, como o poli(tereftalato de etileno) e poli(cloreto de vinila), é um material *commodity*, mantendo a biodegradabilidade e o baixo custo de produção das blendas.

A utilização de poli(ácido láctico) (PLA) em blendas de amido termoplástico (TPS) vem sendo estudadas, as quais apresentam imiscibilidade entre a matriz de amido e os domínios de PLA (HUNEAULT; LI, 2007; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2012). A imiscibilidade das blendas TPS/PLA inibe um ganho significativo nas propriedades micro e macroscópicas para utilização como embalagens. Para promover a interação interfacial entre a matriz de TPS e os domínios de PLA são adicionados componentes como o anidrido maleico (HUNEAULT; LI, 2007), ácido cítrico (GARCÍA et al., 2012), moléculas anfifílicas (tween 60, ácido linoleico e zeína) (YOKESAHACHART; YOKSAN, 2011) entre outros. Outra alternativa utilizada para promover a interação entre matriz e domínios em blendas poliméricas é o enxerto de moléculas que promova interação entre as fases da blenda imiscível.

Dentro deste contexto o presente trabalho tem como objetivo a utilização de moléculas anfifílicas (glicerol monoestearato ou glicerol monopropenoato) na compatibilização das blendas de TPS/PLA. Também modificar quimicamente o amido com dietil maleato, dipropil maleato ou dibutil maleato, compatibilizando a matriz de amido com os

domínios de PLA, adequando as propriedades macro e microscópicas das blendas para possível utilização como materiais de embalagem na indústria de alimentos.

2 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo Geral

Compatibilizar a matriz de amido termoplástico com os domínios de poli(ácido láctico) em blendas de TPS/PLA.

2.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar a substituição do glicerol por glicerol monoestearato (GMS), para atuar como compatibilizante nas blendas de TPS/PLA.
- Estudar a substituição do glicerol por glicerol monopropenoato (GMP), para atuar como compatibilizante nas blendas de TPS/PLA.
- Enxertar dietil maleato (DEM), dipropil maleato (DPM) ou dibutil maleato (DBM) no amido via reação de eterificação e produzir blendas de TPS/PLA.
- Caracterizar as blendas quanto à morfologia, propriedades mecânicas (tensão *versus* deformação e relaxação), propriedades dinâmico mecânicas, permeabilidade ao vapor de água e isoterms de sorção de umidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS PARA EMBALAGEM

Na sociedade atual as embalagens são amplamente utilizadas e essenciais, envolvendo e protegendo os produtos. Sem as embalagens, o manuseio de materiais da forma habitual seria uma prática difícil, inviabilizando a comercialização dos produtos praticada pelo mercado moderno. O setor de embalagens representa cerca de 2 % do produto interno bruto dos países desenvolvidos, e cerca de metade das embalagens são utilizadas como embalagens para alimentos (ROBERTSON, 2006).

Existem diferentes definições para embalagens que envolvem produtos. Coles e Kirwan (2011) definem embalagens dependendo da finalidade que se dá para cada material, como um sistema coordenado de preparação de mercadorias para o transporte, distribuição, armazenamento, venda e consumo, um meio de garantir a entrega segura para o consumidor.

Dentro das definições de embalagens podemos citar quatro funções básicas: i) contenção; ii) proteção; iii) conveniência e iv) comunicação. Essas funções estão interligadas e tudo deve ser avaliado e considerado simultaneamente no processo de desenvolvimento da embalagem (MAJEED et al., 2013). A proteção é muitas vezes considerada como a principal função da embalagem, para proteger seu conteúdo contra influências externas ambientais, tais como água líquida, vapor de água, gases, odores, microrganismos, poeira, choques, vibrações e forças de compressão (ROBERTSON, 2006).

Plásticos à base de combustíveis fósseis trouxeram muitos benefícios para a humanidade e eles têm substituído materiais convencionais de embalagens como vidro, metais e cerâmica. Esta substituição é devido a sua alta resistência específica, leveza, resistência à água e microrganismos, juntamente com a sua longa durabilidade. No mercado global de polímeros, a indústria de embalagens é um dos principais utilizadores destes materiais (SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011). No entanto, apresenta limitações quanto a permeabilidade a gases como oxigênio e dióxido de carbono e vapor de água. A presença de oxigênio oxida os alimentos acarretando na deterioração dos mesmos (MAJEED et al., 2013).

Grande parte dos materiais para embalagens de fonte petroquímica tem um tempo de degradação elevado quando descartados no meio ambiente. Esta característica acarreta problemas ambientais

como a contaminação de solos e águas. Além disso, são materiais de fonte não renovável, custo variável e com esgotamento iminente (PEELMAN et al., 2014). A partir destes fatos existe uma expansão na procura de materiais alternativos que sejam biodegradáveis e de fonte renovável. Estes devem ter características adequadas para materiais de embalagem como contenção e proteção, manutenção das características sensoriais, comunicação e custo de produção competitivo com os materiais de fonte petroquímica (OTHMAN, 2014; PEELMAN et al., 2014).

Os materiais biodegradáveis e de fonte renovável mais pesquisados atualmente na produção de materiais para embalagem são o amido, poli(ácido láctico), poli(hidroxi butirato), quitosana, hemicelulose, entre outros. Existem também polímeros biodegradáveis de fonte petroquímica como a policaprolactona entre outros (PEELMAN et al., 2014; ROBERTSON, 2006). Os polímeros biodegradáveis derivados de fontes renováveis como o amido e o poli(ácido láctico) ganham maior atenção que os polímeros biodegradáveis a base de petróleo pois existe um balanço entre a emissão de dióxido de carbono, proveniente da degradação, e o consumido pela planta na fotossíntese. No entanto, as propriedades de barreira, térmicas e mecânicas dos biopolímeros são desfavoráveis em comparação aos materiais não biodegradáveis de fonte petroquímica na utilização como embalagens, despertando interesse no desenvolvimento de materiais com propriedades adequadas para este fim (CLASEN; MÜLLER; PIRES, 2015; OTHMAN, 2014).

3.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Degradabilidade se refere à mudança significativa de estrutura química do material em determinadas condições ambientais, resultando em perda de propriedades. Dois mecanismos de degradação gerais são considerados para polímeros degradáveis: fotodegradação e biodegradação. Fotodegradação é o processo pelo qual a luz solar (das quais a luz UV é o componente mais significativo), por meio de foto-oxidação, cliva ligações covalentes reduzindo a massa molar dos polímeros tornando-os frágeis até se desintegrarem. A biodegradação é um processo pelo qual microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas, consomem matéria orgânica como uma fonte de alimento convertendo-o completamente em água, CO₂ e biomassa (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2000; ROBERTSON, 2006).

A biodegradabilidade não é dependente da origem dos materiais, apenas de sua composição química, podendo assim existir polímeros biodegradáveis de fontes renováveis ou petroquímica. Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados levando em conta sua origem biológica e tecnológica, separando em quatro conjuntos: i) produtos de biomassa (amidos, derivados de celulose, etc.); ii) produtos de fermentação (poli(hidroxi-butirato), poli(hidroxi-butiratovalerato), etc.); iii) produtos biotecnológicos, destacando-se o poli(ácido láctico) (PLA) e iv) produtos da indústria petroquímica (policaprolactonas e poli(ésteres amidas)).

3.2.1 Amido

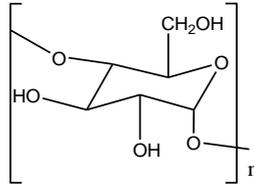
O amido constitui a reserva de carboidrato de muitas plantas, sendo encontrado nas folhas (denominadas cloroplastos) e no órgão reprodutor (amiloplastos). O amido comercial é extraído de grãos como o milho e o arroz e de tubérculos e raízes como a batata e a mandioca. Na indústria alimentícia é utilizado em sopas, molhos, produtos de panificação e confeitaria, produtos lácteos, entre outros. Pode ser utilizado também em produtos farmacêuticos, têxteis, combustíveis, materiais para embalagens biodegradáveis, filmes finos de materiais termoplásticos, entre outros (KAUR et al., 2012).

O amido é um material polimérico composto por glicose como unidade de repetição. Existe, no entanto, duas diferentes estruturas chamadas amilose e amilopectina. A amilose (Figura 3-1) é um polímero de cadeia linear onde as unidades de glicose estão unidas por uma ligação glicosídica α 1-4. A estrutura linear da amilose apresenta um comportamento que se aproxima ao desempenho de polímeros sintéticos convencionais e, dependendo do processo e das condições de extração, apresenta massa molar de 10^6 g mol⁻¹, que é cerca de 10 vezes maior comparado aos polímeros sintéticos convencionais. A amilopectina (Figura 3-2) apresenta ramificações em sua cadeia polimérica, além das ligações α 1-4, da amilose, apresenta também ligações α 1-6 o que ocasiona a redução de mobilidade das cadeias e interfere nas ligações hidrogênio na cadeia principal. A massa molar da amilopectina, por apresentar ramificações, é aproximadamente um milhão de vezes maior que a da amilose (LIU et al., 2009).

A quantidade de amilose e amilopectina presente nos grânulos de amido é diferente dependendo da fonte de obtenção do amido, contudo a porcentagem fica em torno de 20 a 30 % de amilose e 70 a 80 % de

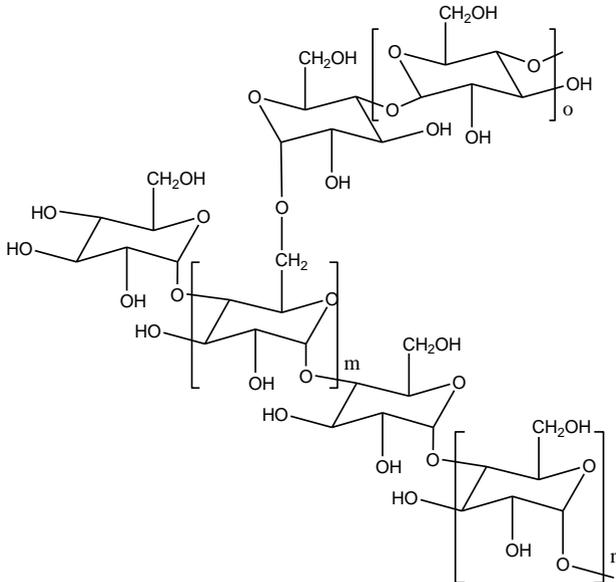
amilopectina como é mostrado na Tabela 1 para algumas fontes de obtenção (HAN, 2005).

Figura 3-1: Representação da unidade de repetição da amilose onde n representa o número de repetições.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 3-2: Representação da unidade de repetição da amilopectina onde n , m e o denotam o número de unidades de repetição.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Tabela 1: Teores de amilose e amilopectina em algumas fontes naturais de amido.

Fonte	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	28	72
Arroz	30	70
Mandioca	14 – 18	86 – 82
Batata	18 – 20	82 – 80

Fonte: Adaptado de (CORRADINI et al., 2007).

O amido é um material de fonte renovável, de baixo custo e de alta disponibilidade, com potencial para substituir os polímeros petroquímicos usados atualmente na indústria. Porém, as propriedades do amido granular não são adequadas para produção de embalagens plásticas, tendo assim que passar por um processo de transformação de amido nativo para amido termoplástico (TPS) (WEBER, 2000; YU; GAO; LIN, 1996).

3.2.1.1 Amido termoplástico

O amido após extraído de sua fonte apresenta forma de grânulo, a qual não possui características de material termoplástico. Substâncias como água e polióis (glicerol, sorbitol, etc) são plastificantes do amido. Estes materiais, quando adicionados ao amido e submetidos a altas temperaturas (90 a 180 °C) e cisalhamento, rompem a estrutura granular do amido, resultando em um material com características termoplásticas, o qual é denominado de amido termoplástico e denotado por TPS (RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2004; TAJUDDIN et al., 2011).

Os plastificantes atuam na cadeia macromolecular do amido de forma a reduzir efetivamente as interações intermoleculares de ligação hidrogênio, o que proporciona estabilidade às propriedades físico-químicas do TPS (WEBER, 2000). Temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea, assim como propriedades físicas e mecânicas (aumento da alongação e redução do módulo elástico) são exemplos das mudanças provocadas pela adição de plastificante ao amido (CANCHÉ-ESCAMILLA et al., 2011).

A quantidade de plastificante afeta diretamente as propriedades do material, assim como a presença de dois ou mais plastificantes dificulta a caracterização das transições térmicas (RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2004). Estes autores avaliaram as

propriedades do TPS em função da porcentagem de glicerol presente na blenda. Os resultados das análises mecânicas mostraram que 30 % de glicerol é a proporção onde a material passa de um estado altamente elástico para uma matriz plastificada, sendo 30 % de glicerol o limiar de plastificação do amido.

Zhang et al. (2013) estudaram a incorporação de amido oxidado (amido submetido a um processo oxidativo controlado) junto ao glicerol e ao amido nativo, comparando com o material sem amido oxidado. Os autores observaram uma redução na tensão de alongamento e no módulo de Young, em contra partida, houve um aumento da elongação na ruptura. Segundo os autores, estes dados estão relacionados ao aumento da flexibilidade das cadeias de TPS na presença de amido oxidado, pois ocorre ruptura nas ligações hidrogênio e, com o aumento do grau de oxidação, ocorre consequentemente um aumento da flexibilidade.

Canché-Escamilla et al. (2011) compararam as propriedades mecânicas do TPS com TPS enxertado com poli(metacrilato de metila). O módulo de Young para o TPS foi de 660 MPa e a tensão de elongação de 7,5 MPa, após a modificação do TPS enxertado com poli(metacrilato de metila) os valores foram de 420 MPa e 5 MPa respectivamente. Os autores concluíram que o enxerto na matriz de TPS aumentou a flexibilidade dos materiais quando comparados ao TPS sem modificação.

Müller, Yamashita e Laurindo (2008) avaliaram o efeito da concentração de glicerol e sorbitol nas propriedades de solubilidade e de barreira a vapor de água de filmes de amido de mandioca produzidos por *casting* e concluíram que a solubilidade e, consequentemente, a permeabilidade ao vapor de água aumenta com o aumento da concentração de plastificante e com o aumento da umidade relativa.

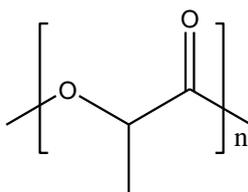
Diversos autores estudaram a produção de blendas de TPS com diferentes materiais biodegradáveis e de fonte renovável, para manter as características de biodegradabilidade da blenda e para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira. Um material que se destaca por apresentar características biodegradáveis e de fonte renovável, material já presente comercialmente, é o poli(ácido láctico) (PLA) (HUNEAULT; LI, 2007; MÜLLER; PIRES; YAMASHITA, 2012).

3.2.2 Poli(ácido láctico) (PLA)

O PLA é um polímero biodegradável, de fonte renovável pertencente à classe de poliésteres alifáticos (Figura 3-3). Apresenta uma variedade de aplicações, devido às propriedades óticas, mecânicas,

térmicas e de barreira, comparáveis aos polímeros disponíveis comercialmente de origem petroquímica como polipropileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno), além da baixa toxicidade (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016). O monômero que dá origem ao PLA é o ácido láctico (ácido 2-hidróxiopropanoico). Esta molécula contém um carbono assimétrico, podendo existir em duas formas enantioméricas, L- e D- ácido láctico. Características como o grau de cristalinidade, temperatura de fusão e facilidade de processamento são alteradas pela razão entre os isômeros óticos na cadeia macromolecular (TAWAKKAL et al., 2014).

Figura 3-3: Representação da unidade de repetição do poli(ácido láctico) onde n representa o número de repetições.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A obtenção do ácido láctico pode ocorrer por via sintética ou fermentação de carboidratos como glicose, maltose e dextrose, sendo a fermentação a mais aplicada na indústria (GARLOTTA, 2002; JAMSHIDIAN et al., 2010). O principal método de produção de ácido láctico acontece pelo ciclo metabólico de um grupo de bactérias denominadas bactérias de ácido láctico. Incluem-se neste grupo as espécies *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Pediococcus*, *Aerococcus*, *Leuconostoc* e *Coryne* (MASUTANI; KIMURA, 2014). As cepas otimizadas do gênero *Lactobacillus* estão entre as mais utilizadas (TAYYBA et al., 2014).

A produção do ácido láctico apresenta uma série de vantagens que incluem a fixação de quantidades significativas de dióxido de carbono a partir da produção da matéria-prima pela planta, economia de energia, habilidade de reciclo do ácido láctico por hidrólise ou alcoolize e capacidade de alteração das propriedades físicas mediante modificação

do material (DORGAN; LEHERMEIER; MANG, 2000; GRUBER; O'BRIEN, 2005).

O PLA apresenta temperatura de transição vítrea entre 49 e 63 °C e temperatura de fusão entre 144 e 186 °C variando com a composição e massa molar do polímero. As propriedades do polímero incluem termoplasticidade e módulo de Young comparável aos polímeros sintéticos derivados do petróleo (AURAS et al., 2010). O processo de degradação do polímero apresenta duas etapas. A primeira, puramente hidrolítica, por meio de hidrólise das ligações éster, e a segunda, com micro-organismos que digerem oligômeros de ácido láctico produzindo dióxido de carbono e água. O processo degradativo apresenta vantagem quando comparado ao de outros polímeros biodegradáveis, pois as bactérias atacam diretamente o polímero (PANDEY, 2013). Entretanto, a aplicação de PLA encontra limitações devido ao grau de rigidez e de fragilidade (SHIRAI et al., 2015).

3.3 BLENIDAS COM AMIDO TERMOPLÁSTICO

Em muitos polímeros naturais existe a característica da hidrofiliabilidade, como o amido, que auxilia na biodegradabilidade, porém prejudica outras propriedades como a permeabilidade ao vapor de água (YU; DEAN; LI, 2006). Como alternativa pode-se preparar blendas de TPS com polímeros que tenham as propriedades de interesse, mesmo tendo um custo de produção maior. A formação da blenda busca alcançar um equilíbrio entre as propriedades desejadas, a manutenção da biodegradabilidade (ou uma melhora da biodegradabilidade quando a blenda for feita com polímeros não biodegradáveis) e o custo final do produto.

Huneault e Li (2012) estudaram as propriedades mecânicas e a dispersão de TPS em polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(ácido láctico) (PLA) e policaprolactona (PCL). Os resultados obtidos pelos autores mostraram que as blendas com até 25 % de TPS apresentaram uma boa dispersão e a adição de TPS reduziu ligeiramente o módulo elástico dos polímeros puros e diminuiu a elongação até a ruptura. A blenda de TPS com um polímero hidrofóbico, como o PLA, faz com que não haja um contato direto do TPS com a água, diminuindo assim a adsorção de água (HUNEALULT; LI, 2012).

A intenção de utilizar PE para produção de blendas com TPS tem objetivo na produção de materiais de média a longa duração pelas propriedades de não biodegradabilidade do PE, sendo este a matriz da blenda, (CERCLÉ; SARAZIN; FAVIS, 2013). A utilização de um

agente compatibilizante como o anidrido maleico enxertado à matriz de PE aumenta a interação com o TPS, pois possibilita ligações hidrogênio entre os polímeros acarretando em uma maior interação interfacial e em uma melhora das propriedades mecânicas quando comparadas as blendas sem a presença do compatibilizante (TAGUET; HUNEAULT; FAVIS, 2009).

Blendas de TPS com poliésteres alifáticos como poli(butilenossucinato), poli(ácido lático) e poli(3-hidroxicanoatos) são estudados por manterem a biodegradabilidade e adequar as propriedades mecânicas, as propriedades de barreira ao vapor de água e a adsorção de água quando comparadas ao TPS puro na produção de materiais para embalagem (ZENG et al., 2011). Diversos autores vêm estudando blendas de TPS/PLA pelo fato de o PLA apresentar propriedades mecânicas similares aos polímeros petroquímicos, hidrofóbicos e biodegradáveis (SARAZIN et al., 2008; TEIXEIRA et al., 2012; YOKESAHACHART; YOKSAN, 2011). As blendas de TPS/PLA são imiscíveis, afetando assim as propriedades mecânicas e de barreira da blenda TPS/PLA. Para contornar esses problemas pode-se adicionar um agente compatibilizante nas blendas como anidrido maleico e metileno difenildiisocianato, o que promove uma interação interfacial entre o TPS e o PLA (WANG; SUN; SEIB, 2001; WOOTHKANOKKHAN et al., 2012).

3.4 COMPATIBILIZAÇÃO

A compatibilização entre uma matriz hidrofílica e domínios hidrofóbicos pode ser feita com a adição de um agente compatibilizante, modificação química no polímero que compõe a matriz ou domínios, entre outros.

A compatibilização em blendas poliméricas com adição de agente compatibilizante depende de fatores como polaridade, configuração estrutural (forma), tamanho (massa molar) e baixa volatilidade do compatibilizante. Para que ocorra a compatibilização entre duas fases é necessário utilizar compatibilizantes que sejam compatíveis com os polímeros da matriz e dos domínios.

A compatibilização por enxerto necessita de substâncias que tenham grupos funcionais passíveis de reação química e também de grupos funcionais que interajam com o polímero ao qual não será enxertado.

Para utilização na indústria de alimentos os compatibilizantes utilizados devem, além das características anteriores, serem atóxicos e sem aroma para que não alterem os produtos que irão armazenar.

3.4.1 Compatibilizantes anfífilicos

Substâncias anfífilicas, aquelas que possuem caráter hidrofílico e hidrofóbico, são utilizadas como agente compatibilizante em blendas imiscíveis de amido termoplástico e polímeros hidrofóbicos (YOKESAHACHART; YOKSAN, 2011). Yokesahachart e Yoksan (2011) estudaram a adição de tween 60, ácido linoleico e zeína como compatibilizante entre o TPS e poli(ácido láctico) e verificaram que a zeína além de compatibilizar as blendas também atuou como plastificante.

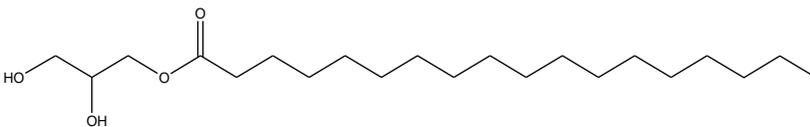
Plastificantes são utilizados principalmente para modificar as propriedades do produto final. Plastificantes podem ser definidos como moléculas de baixa massa molar, não voláteis que quando adicionados em polímeros aumentam sua flexibilidade, resistência e diminuem a fragilidade. De forma geral, os plastificantes diminuem as interações entre as cadeias poliméricas aumentando o volume livre e a movimentação das cadeias (HAN, 2005).

Compatibilizantes anfífilicos são moléculas que além de atuarem como compatibilizantes em blendas imiscíveis podem ter também o potencial de atuação como plastificante.

3.4.1.1 Glicerol monoestearato

O glicerol monoestearato (octadecanoato de 2,3-dihidroxipropila) (GMS) é um surfactante não iônico (Figura 3-4) (GARCIA; FRANCO, 2015). Apresenta temperatura de fusão de 58 °C e temperatura de ebulição de 238 °C.

Figura 3-4: Representação da fórmula estrutural do glicerol monoestearato.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

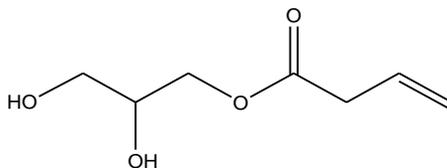
O GMS é um dos emulsificantes mais utilizados na indústria de alimentos, principalmente em produtos de panificação (GARCIA, 2013). A incorporação de GMS em diversas fontes de amido indica uma interação entre os componentes, o que interfere diretamente na cristalinidade do amido. A mudança na cristalinidade com a adição de GMS mostra alteração no processo de retrogradação do amido, tornando o material mais estável, inibindo o processo de retrogradação (AZIZI; RAO, 2005; GARCIA et al., 2016). A modificação da cristalinidade e retrogradação do amido está associada a formação de um complexo entre o GMS e as cadeias de amilose presentes no amido (GARCIA; FRANCO, 2015; KAUR; SINGH; SINGH, 2005).

3.4.1.2 Glicerol monopropenoato

O glicerol monopropenoato (but-3-enoato de 2,3-di-hidroxi-propila) (Figura 3-5) é pouco estudado como aditivo em materiais poliméricos.

Comparado ao glicerol monoestearato este apresenta um maior caráter hidrofílico. Por ser uma molécula menor, o GMP pode ter uma maior atuação como agente compatibilizante pela facilidade de penetração entre as cadeias macromoleculares da matriz de amido e dos domínios de PLA.

Figura 3-5: Representação da fórmula estrutural do glicerol monopropenoato.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

3.4.2 Modificação química do amido

A modificação do amido é uma metodologia utilizada por diversas áreas para alterar as características nativas, deixando-as mais adequadas para a função desejada. Pode-se citar a utilização de

sonicação e ultrassom para alterar as propriedades de formação de gel do amido (ASHOKKUMAR, 2015). A modificação do amido também pode ser utilizada para encapsulação de substâncias naturais como *Melissa Officinalis* (MOURTZINOS et al., 2011). Dentre os diversos objetivos de modificação do amido se destaca a modificação para compatibilização do amido com polímeros hidrofóbicos em blends poliméricas destinadas a produção de materiais de embalagem (XIONG et al., 2014; ZUO et al., 2015).

Existem diversas técnicas de modificação do amido dentre as quais se destacam: i) modificação química; ii) modificação física; iii) modificação enzimática e iv) modificação genética (KAUR et al., 2012; ZHU, 2015). Dentro de cada classe de modificações existe grande diversidade de técnicas. Nas modificações químicas podemos citar as reações de esterificação e de eterificação. As reações de esterificação são amplamente utilizadas ultrapassando o número de cinco mil publicações comparadas com as reações de eterificação, que chega a aproximadamente 870 publicações até o ano de 2015.

Wokadala, Emmambux e Ray (2014) estudaram a eterificação do amido com o 1,2-epoxibutano e avaliaram que o amido modificado apresenta uma maior hidrofobicidade e uma maior compatibilidade com o PLA, resultando em um aumento no alongamento na ruptura, no módulo de elasticidade e na resistência à tração em compósitos de PLA e amido.

Zuo et al. (2013) estudaram o enxerto de anidrido maleico a cadeia polimérica de amido de milho, sem adição de solvente, e determinaram que o enxerto altera a plasticidade do amido diminuindo a temperatura de fusão. Apesar de apresentar uma alta reatividade o anidrido maleico apresenta toxicidade a ingestão e ao contato com a pele o que impede sua utilização em materiais plásticos com aplicação na indústria de alimentos (ELEKEIROZ, 2006; SIGMA-ALDRICH, 2006).

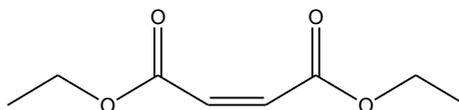
A utilização de ésteres de maleato tem sido sugerida devido à sua menor volatilidade e menor toxicidade em comparação com o anidrido maleico. Contudo, os ésteres de maleato são menos reativos que o anidrido maleico (FINK, 2013).

3.4.2.1 Dietil maleato

O dietil maleato (DEM), ácido 2-butenodioico (2Z)-dietil ester (Figura 3-6), é um líquido viscoso, com baixa solubilidade em água. O composto possui temperatura de fusão de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e temperatura de ebulição de $225\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O DEM apresenta grande aplicação em embalagens para contato com alimentos, com a vantagem de ser biodegradável. Suas aplicações são variadas, podendo ser utilizado tanto em enxerto como na síntese de polímeros. Choi, Frank e Ritter (2006) estudaram a polimerização do dietil maleato e dietil fumarato em meio solvente por reação radicalar utilizando a β -ciclodextrina. O DEM apresenta também potencialidades como agente compatibilizante em blendas poliméricas (HOURSTON et al., 1991)

Figura 3-6: Representação da fórmula estrutural do dietil maleato.

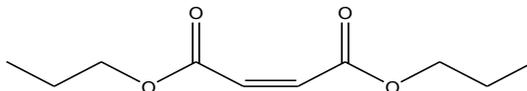


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

3.4.2.2 Dipropil maleato

O dipropil maleato (DPM), ácido 2-butenodioico (*ZZ*)-dipropil ester (Figura 3-7), é um líquido viscoso, com baixa solubilidade em água. O composto possui temperatura de fusão de -63°C e temperatura de ebulição de 258°C .

Figura 3-7: Representação da fórmula estrutural do dipropil maleato.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Bao et al. (2017) estudaram a copolimerização de diversos monômeros com vinil acetato, o dipropil maleato mostrou-se adequado para utilização como monômero em reações de polimerização. O

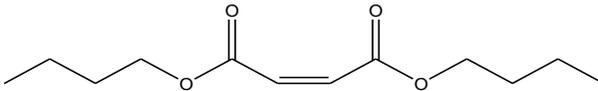
dipropil maleato é pouco utilizado tanto em síntese de novos polímeros como na utilização como compatibilizante, isso pode estar relacionado com o alto custo de aquisição do produto.

3.4.2.3 Dibutil maleato

O dibutil maleato (DBM), dibutil (2Z) but-2-en-1,4-dioate (Figura 3-8), é um líquido viscoso, com baixa solubilidade em água (YALKOWSKY; HE; JAIN, 2010). O composto possui temperatura de fusão de $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ e temperatura de ebulição de $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ (YAWS, 1997).

Marchetti (2003) conduziu testes de microcosmo de biodegradabilidade em dibutil maleato e éter metílico de tripropileno glicol em lama aeróbica a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os resultados indicaram uma rápida biodegradação do DBM no sistema de estudo. Erythropel et al. (2015) comparou a ação plastificante em poli(cloroetano) e a biodegradabilidade do DBM, por meio do microorganismo *R. rhodocrous*, mostrando sua atuação como plastificante e também sua biodegradabilidade.

Figura 3-8: Representação da fórmula estrutural do dibutil maleato.



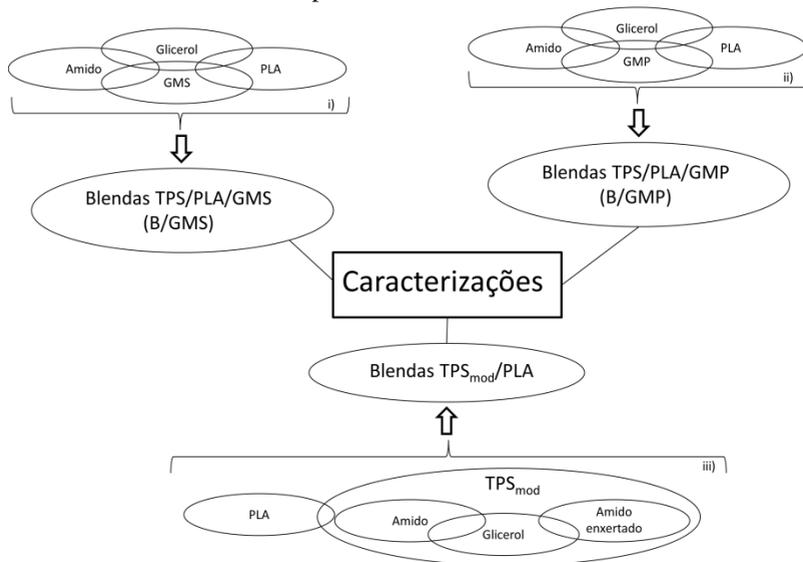
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

3.5 DELINEAMENTO DO ESTUDO

A Figura 3-9 apresenta um esquema das etapas desenvolvidas no estudo da compatibilização entre a matriz de amido termoplástico e os domínios de PLA. Foram desenvolvidos três distintos grupos de blendas TPS/PLA:

- i) blendas compatibilizadas com glicerol monoestearato;
- ii) blendas compatibilizadas com glicerol monopropenoato;
- iii) blendas compatibilizados com amido modificado.

Figura 3-9: Esquema das etapas desenvolvidas no estudo da compatibilização entre a matriz de amido termoplástico e os domínios de PLA.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS COMO COMPATIBILIZANTE

Para a avaliação do efeito de moléculas anfifílicas nas propriedades físico-químicas das blendas de TPS/PLA, foram selecionadas duas substâncias derivadas do glicerol (plastificante do amido): i) o glicerol monoestearato (GMS) e o ii) glicerol monopropenoato (GMP). Estas duas moléculas foram selecionadas para avaliar a influência do comprimento da cadeia hidrofóbica nas propriedades macro e microscópicas das blendas de TPS/PLA.

4.1.1 Produção de blendas de TPS/PLA

Os materiais utilizados foram o amido de mandioca comercial (Yoki), PLA (Ingeo 4043), glicerol (Lafan - 97 % - lote 13377), glicerol monoestearato (Alfa Aesar - purificado - lote J05W007) e o glicerol monopropenoato (Aldrich - 99 % - lote STBD9388V). A proporção dos componentes nas blendas foi mantido 30 % de plastificante em relação a massa de amido, sendo a proporção de TPS/PLA de 70/30 m/m (proporção otimizada por trabalhos anteriores do grupo de pesquisa POLIMAT-UFSC)(MÜLLER; PIRES; YAMASHITA, 2012). Para a avaliação da influência dos compatibilizantes nas propriedades físico-químicas das blendas foi estudada a mistura glicerol/compatibilizante nas proporções de 30/0, 25/5, 15/15 e 5/25 m/m por 100g de amido.

As blendas foram obtidas em extrusora dupla rosca corrotante BMG com L/D igual a 35 (D-20, Brasil), temperatura de 150 °C nas 4 zonas e aquecimento, temperatura de 100 °C no funil de adição e rotação de 100 rpm. Os materiais foram misturados previamente e extrusados em uma única etapa para produção das blendas.

Após a produção das blendas os materiais foram caracterizados quanto às propriedades micro e macroscópicas, com as seguintes técnicas: i) ensaio de tração e relaxação; ii) análise dinâmico mecânica; iii) permeabilidade ao vapor de água; iv) isotermas de sorção de umidade; v) microscopia eletrônica de varredura.

4.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO

No estudo de modificação química do amido foi avaliado o enxerto de dietil maleato, dipropil maleato ou dibutil maleato, com o

objetivo de avaliar a influência do tamanho da cadeia hidrofóbica do substituinte nas propriedades micro e macroscópicas das blendas de amido termoplástico modificado (TPS_{mod})/PLA.

4.2.1 Síntese dos precursores

Foram sintetizados três diferentes precursores de reação para a modificação do amido, o dietil maleato, dipropil maleato e dibutil maleato. A esterificação foi realizada segundo o método descrito por Yadav e Thathagar, (2002) com modificações. Para a síntese dos diésteres de maleato foram utilizados ácido maleico, álcool (etanol, propanol ou butanol) e catalisador ácido (Amberlist 15 hydrogen form - Fluka - lote BCBN1284V). O meio reacional permaneceu sob agitação e refluxo durante 4 h. Para separação e purificação dos produtos, a solução foi centrifugada sob uma força gravitacional de 1900 g durante 20 min e filtrada para separação do catalisador, sendo o solvente remanescente removido por evaporação. Após a separação, o ácido maleico remanescente foi neutralizado com carbonato de sódio (Na₂CO₃), adicionado éter etílico, centrifugado e filtrado. Após o processo de purificação e separação, o éter remanescente foi evaporado para obtenção do produto puro.

Os produtos foram caracterizados utilizando ressonância nuclear magnética de hidrogênio (¹H NMR) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

4.2.2 Síntese do amido eterificado

O amido de mandioca foi modificado com o enxerto de dietil maleato, dipropil maleato ou dibutil maleato, resultando em amidos com diferentes graus de hidrofiliicidade. A eterificação foi realizada segundo o método descrito por Wokadala, Emmambux e Ray (2014) com modificações. Para a reação foram adicionados 10 g de amido granular, 70 mL de água e 9 mL de NaOH (3 mol L⁻¹) a um balão de fundo redondo e mantido a 110 °C até a gelatinização completa do amido. Separadamente foi preparada uma solução concentrada de ácido peracético e adicionado o precursor, proporção de duas moléculas por unidade de repetição do amido, para que ocorresse a reação de epoxidação. A solução contendo o precursor epoxidado foi então adicionada à solução de amido gelatinizado e mantida sob refluxo durante 100 min. Em seguida o amido foi precipitado com etanol e a dispersão centrifugada sob uma força gravitacional de 1900 g durante 25

min, submetida a diálise em água deionizada durante sete dias, centrifugada e o produto foi mantido em dessecador durante 20 dias. Após este período de tempo, o amido modificado foi moído e lavado com éter dietílico para retirada do precursor remanescente.

Os produtos foram caracterizados por i) ressonância nuclear magnética de hidrogênio ($^1\text{H-NMR}$); ii) espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); iii) microscopia eletrônica de varredura (SEM); iv) calorimetria diferencial de varredura (DSC); v) difração de raios-X (XRD); vi) espalhamento de luz estático (SLS) e vii) ângulo de contato.

4.2.3 Produção de blendas de TPS_{mod} /PLA

Inicialmente foi preparado o amido termoplástico modificado, para isso foi utilizada uma extrusora monorroscas, marca CSI (modelo CS-194A, L/D = 4) a 150 °C e 35 rpm. A proporção utilizada para a produção de amido termoplástico modificado (TPS_{mod}) foi 30 g de glicerol para 100 g de amido, sendo 50 g de amido modificado e 50 g de amido nativo.

Após obter o TPS_{mod} , este foi moído e reprocessado com PLA para a produção das blendas de TPS_{mod} /PLA na proporção de 70/30 m/m e as propriedades micro e macroscópicas dos materiais foram caracterizadas com as seguintes técnicas: i) ensaios de tração e relaxação; ii) análise dinâmico mecânica; iii) permeabilidade ao vapor de água; iv) isotermas de sorção de umidade e v) microscopia eletrônica de varredura.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

Para as análises de permeabilidade ao vapor de água, ensaios de tração, ensaios de relaxação, análise dinâmico mecânico e microscopia eletrônica de varredura, as blendas foram termo moldadas para a produção dos corpos de prova. A produção dos corpos de prova termo prensados deu-se por meio de uma prensa hidráulica (BOVENAL - capacidade máxima de 15 ton) com sistema de aquecimento acoplado (EXPECTRON). Para a moldagem das blendas, a temperatura da prensa foi mantida em 150 °C, sem aplicação de força durante 15 min, posteriormente aplicado 6 ton de força durante 1 min. Após o processo de moldagem das placas estas foram mantidas sobre 1 ton durante o resfriamento para evitar a curvatura das mesmas.

4.3.1 Propriedades mecânicas

4.3.1.1 Ensaios de tração

Para a determinação das propriedades de tração das blendas os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D882 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS., 2002). Os testes foram realizados utilizando a máquina universal de ensaios EMIC (modelo DL2000) em modo de tração. A célula de carga selecionada para os materiais é a TRD21 com capacidade máxima de 50 kgf. Os corpos de prova foram fixados entre duas garras com uma distância de 50 mm e a velocidade de tração (afastamento das garras) mantida em $12,5 \text{ mm min}^{-1}$.

Para os ensaios foram preparados corpos de prova retangulares com as seguintes dimensões: 10 mm de comprimento, 12,3 mm de largura e espessura determinada a cada corpo de prova. Os laminados moldados foram acondicionados em uma câmara com umidade relativa de $58 \pm 5 \%$ (solução saturada de brometo de sódio) a $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por, no mínimo, 40 h antes da realização dos ensaios. Os ensaios foram realizados com 5 corpos de prova das amostras.

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 %.

A partir dos dados obtidos foi possível avaliar a influência do GMS e GMP e da modificação do amido na resistência a tração das blendas.

4.3.1.2 Ensaios de relaxação

A influência na porcentagem de relaxação devido a adição de GMS e GMP nas blendas TPS/PLA e a modificação química do amido nas blendas de TPS_{mod}/PLA, foi analisada por meio do equipamento DMA Q800 TA Instruments. Para esta análise, a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e a porcentagem de deformação (definida com 50 % da porcentagem de deformação na região elástica dos materiais) foram mantidas constante. As dimensões das amostras foram de 12,3 mm de largura, 35 mm de comprimento e espessura determinada a cada corpo de prova. Nos ensaios foi registrado o decaimento da força em função do tempo até o limite de 1 min.

A análise de relaxação permite avaliar o percentual de perda de tensão das amostras quando submetidas a uma deformação constante.

Esta porcentagem de relaxação é um indicativo da resistência do material, quanto menor a porcentagem de deformação maior a componente elástica do material (mais rígido). A porcentagem de deformação também nos permite avaliar a mobilidade das cadeias poliméricas (MENARD, 2008). Para determinação da porcentagem de deformação foi relacionado a tensão máxima (definido como 100 %) em cada curva de tensão versus tempo com a tensão no tempo de um minuto.

Os dados de relaxação foram ajustados a um modelo matemático que permite decompor as forças elástica e viscosa. O modelo consiste no ajuste dos dados a parâmetros como uma mola e um amortecedor hidráulico, o qual a mola obedece à lei de Hooke e o amortecedor a lei de Newton. O modelo utilizado foi o de Maxwell que consiste em uma mola e um amortecedor, conectados em série (uma unidade). Para melhor ajustar os dados, o modelo utilizado foi o de Maxwell generalizado com duas unidades conectadas em paralelo (Equação 1) onde $\sigma(t)$ é a tensão no tempo t , ε_0 é a deformação (definida como um por cento), E_1 e E_2 são o módulo de elasticidade, E_e é o módulo elástico de equilíbrio e λ_1 e λ_2 são os tempos de relaxação.

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 [E_1 \exp\left(-\frac{t}{\lambda_1}\right) + E_2 \exp\left(-\frac{t}{\lambda_2}\right) + E_e] \quad (1)$$

Os valores obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 %.

4.3.2 Propriedades viscoelásticas

A temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização a frio (T_c) foram determinadas por meio do equipamento DMA Q800 (TA Instruments). Para esta análise foi aplicada uma rampa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ partindo de $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ até $150 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma frequência de 1 Hz. As dimensões das amostras foram de 12,35 mm de largura, 35 mm de comprimento e espessura determinada a cada corpo de prova.

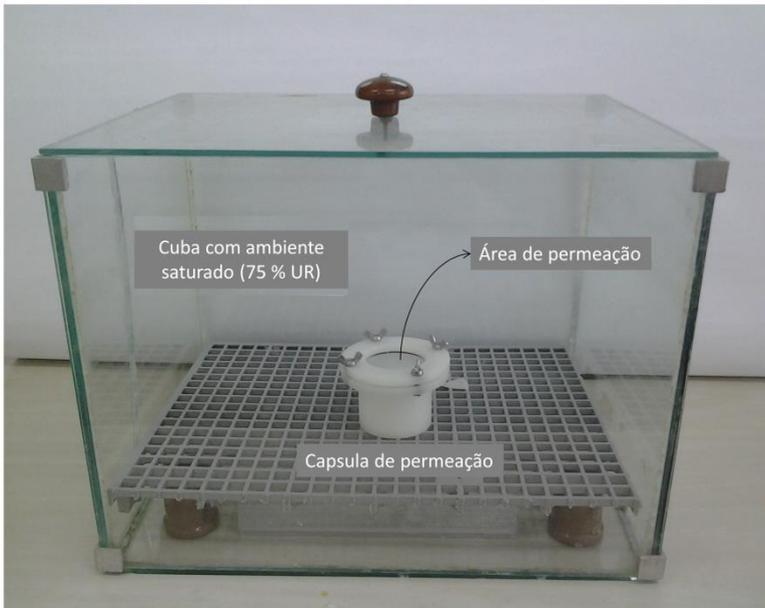
A partir dos valores de T_g e T_c das blendas pode-se avaliar como os materiais se comportaram quanto à eficiência de plastificação tanto na matriz de amido termoplástico quanto nos domínios de PLA (BATTEGAZZORE et al., 2015).

4.3.3 Permeabilidade ao vapor de água

As análises de permeabilidade ao vapor de água (WVP) foram realizadas utilizando o método gravimétrico, segundo a norma ASTM E96 (2002). Esse método é baseado no ganho de massa de um material dessecante presente no interior de uma cápsula, a qual possui uma abertura de permeação de 50 mm de diâmetro.

Os corpos de prova foram moldados conforme o tamanho das cápsulas. No interior de cada cápsula foi adicionada uma porção de sílica gel (2 % de umidade relativa) de modo a preencher 20 % da cápsula e adicionado um anel de vedação. A amostra foi colocada sobre o anel de vedação e fixada com um anel superior para garantir permeação apenas na superfície das placas. As cápsulas foram colocadas em uma cuba de vidro fechada, sob umidade relativa de 75 % (referente a solução saturada de cloreto de sódio) e temperatura constante de 25 °C, conforme Figura 4-1. As análises foram realizadas em triplicata.

Figura 4-1: Imagem do aparato utilizado para as análises de permeação ao vapor de água.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Para acompanhar o ganho de umidade, foram realizadas pesagens sucessivas com intervalo de 1 h até atingir o estado estacionário de ganho de massa. A partir do gráfico de ganho de massa (g) em função do tempo (h), ajustou-se a uma reta e determinou-se o coeficiente angular (m/t). O ajuste da reta está relacionado a um estado estacionário de transferência de vapor de água da amostra. A partir da Equação 2, onde e é a espessura média do laminado (m), A é a área de permeação do laminado (m^2), p_s é a pressão de saturação de vapor a temperatura de análise, a_{w1} é a atividade de água ($UR_1/100$) na cuba de vidro e a_{w2} é a atividade de água inicial ($UR_2/100$) no interior da cápsula e o coeficiente angular obtido a partir do ajuste dos dados (m/t) permite determinar a permeabilidade ao vapor de água (WVP)

$$WVP = \frac{m/t \cdot e}{A \cdot p_s \cdot (a_{w1} - a_{w2})} \quad (2)$$

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 %.

4.3.4 Isotermas de sorção de umidade

As isotermas de sorção de umidade dos laminados foram determinadas pelo método gravimétrico estático.

As amostras, em triplicata, foram secas em dessecador com sílica gel por 30 dias a 25 °C. Após secas, $0,400 \pm 0,050$ g das amostras (em triplicata) foram pesadas em cápsulas previamente taradas e acondicionadas em reservatórios contendo diferentes soluções salinas saturadas proporcionando umidades relativas de equilíbrio de 11, 33, 43, 58, 75, 80 e 90 %. Os reservatórios foram mantidos a uma temperatura de 25 °C durante 14 dias para atingirem a umidade de equilíbrio. O modelo matemático de Guggenheim, Anderson e Boer (GAB) foi utilizado para ajustar os dados experimentais e está descrito pela Equação 3, onde a_w é atividade de água ($UR / 100$), X_w e a umidade de equilíbrio (g de água / g de massa seca), m_0 é o teor de água na mono camada, C é a constante de Guggenheim a qual representa o calor de sorção na primeira camada e k é o calor de sorção nas multicamadas.

$$X_w = \frac{C \cdot k \cdot m_0 \cdot a_w}{[(1 - k \cdot a_w)(1 - k \cdot a_w + C \cdot k \cdot a_w)]} \quad (3)$$

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 %.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias dos laminados foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando o microscópio JEOL JSM-6701F. As análises morfológicas das placas foram realizadas a partir das imagens das fraturas criogênicas das blendas de TPS/PLA.

Pelo fato das amostras apresentarem baixa condutividade elétrica foi necessário o recobrimento da superfície com uma fina camada de ouro o qual foi realizado utilizando um metalizador (Baltec SCD 0005). As imagens foram obtidas por elétrons secundários, a voltagem e a ampliação utilizadas em cada amostra são apresentadas no texto.

As microscopias permitem observar o rompimento do grão de amido. Permite também avaliar a interação superficial entre a matriz de TPS e os domínios de PLA (LÓPEZ et al., 2015; MÜLLER; PIRES; YAMASHITA, 2012).

4.3.6 Ressonância nuclear magnética de hidrogênio

As análises de ¹H-NMR foram realizadas na Central de Análise do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando o espectrômetro de ressonância magnética nuclear NMR AS 400 (VARIAN).

As amostras foram mantidas em dessecador durante 20 dias. Os precursores foram solubilizados em clorofórmio deuterado (CDCl₃) e os amidos modificados solubilizados em dimetilssulfóxido deuterado (DMSO-d₆) para realização das análises, realizadas a 25 °C.

Os resultados obtidos permitem avaliar a eficiência das reações de síntese dos precursores e modificação do amido, bem como o grau de substituição médio do amido.

4.3.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

As análises de infravermelho foram realizadas utilizando o equipamento IR-PRESTIGE 21 (Shimadzu). As amostras foram mantidas em dessecador durante 20 dias. Os precursores, líquidos, foram avaliados através de filmes delgados entre placas de silício. As amostras de amido modificado foram maceradas com KBr e prensadas para formação de pastilha. Os espectros foram realizados em absorbância na faixa de 750 a 4000 cm^{-1} com 20 varreduras.

As análises de FTIR permitem obter informações quanto aos grupos funcionais presentes nas amostras de modo a inferir, juntamente com as análises de $^1\text{H-NMR}$, a formação dos produtos desejados.

4.3.8 Calorimetria diferencial de varredura

As análises de DSC foram realizadas utilizando o equipamento Shimadzu 50 (DSC-50 - Shimadzu, Japan). As amostras foram inicialmente resfriadas até $-50\text{ }^\circ\text{C}$ e submetidas a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $250\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera inerte de nitrogênio (50 mL min^{-1}). Apenas o primeiro ciclo de aquecimento foi utilizado nas termo análises.

4.3.9 Ângulo de contato

As análises de ângulo de contato foram realizadas utilizando o equipamento Ramé-Hart 250-F1 (EUA). As análises de ângulo de contato consistem em colocar uma gota de água ou diiodometano ($3\text{ }\mu\text{L}$) na superfície de amido enxertado. A gota formada se espalha até atingir um estado de equilíbrio e um ângulo de contato finito formado pela gota estática com a superfície é determinado. As medidas foram realizadas nos lados esquerdo e direito do perfil da gota.

A partir das análises de ângulo de contato pode-se avaliar a influência da água e do diiodometano sobre a hidrofobicidade superficial das amostras de amido enxertado.

4.3.10 Difração de raios-X

As análises de amido nativo granular de mandioca e os amidos enxertados foram realizadas utilizando um difratômetro Philips X'Pert

(Holanda), com radiação de cobre $K\alpha$ ($k = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de operação de 30 mA. Todos os ensaios foram realizados com 2θ entre 2° e 50° e passo de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$.

O índice de cristalinidade (CI) foi determinado utilizando a Equação 4, onde A_c é a área cristalina e A_a é a área de halo amorfo.

$$CI = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (4)$$

4.3.11 Espalhamento de luz estático

A massa molar de amido nativo e amido enxertado foi determinada por medidas de dispersão de luz estática (SLS). Utilizou-se um espectrômetro de dispersão de luz ALV / CGS-3 (Alemanha), com um correlator digital múltiplo ALV/LSE-7004 equipado com um laser polarizado linearmente com hélio-néon de 22 mW ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). O solvente utilizado foi o DMSO, com dn/dc igual a $0,066 \text{ mL g}^{-1}$ e concentrações de amido de $1,0 \times 10^{-4}$, $3,0 \times 10^{-4}$, $6,5 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $3,0 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$. Todas as amostras foram sistematicamente analisadas em diferentes ângulos de dispersão de 30° a 150° com incremento de 3° . Os dados foram coletados utilizando o software ALV Correlator Controle e determinado a massa molar utilizando o software ALV/Fit & Plot a partir do ZimmPlot.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 BLENDA TPS/PLA COM GMS

A Tabela 2 apresenta a composição percentual mássica de cada componente na blenda controle (composta apenas por amido, glicerol e PLA) e das blendas com a mistura de glicerol/glicerol monoestearato denotadas por B/GMS-1, B/GMS-2 E B/GMS-3 (onde B denota blenda e GMS-1, GMS-2 e GMS-3 a proporção de glicerol monoestearato em cada blenda). A proporção mássica amido/PLA foi mantida constante nas amostras e avaliada a influência da mistura glicerol/glicerol monoestearato em diferentes proporções.

Tabela 2: Porcentagem dos componentes nas blendas de TPS/PLA.

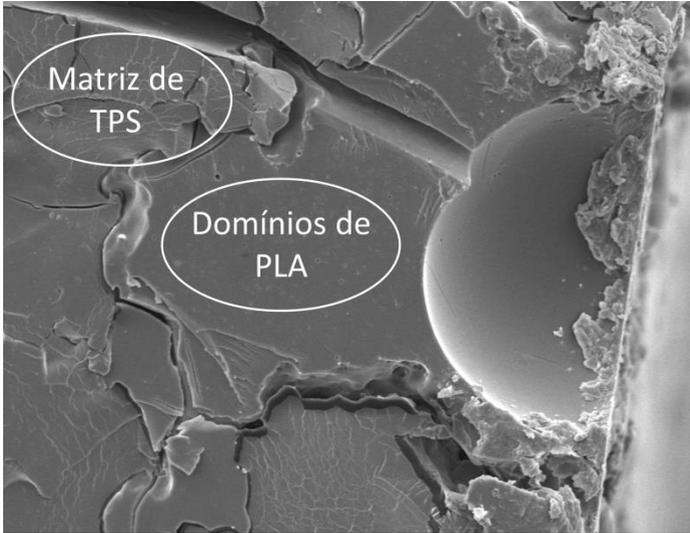
Amostra	Amido (%)	Glicerol (%)	GMS (%)	PLA (%)
Controle	58	17	-	25
B/GMS-1	58	14	3	25
B/GMS-2	58	8,5	8,5	25
B/GMS-3	58	3	14	25

Nota: A porcentagem de cada componente é referente a massa total da blenda.
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A imagem da fratura do corpo de prova da blenda controle (composta por amido, glicerol e PLA) obtida por microscopia eletrônica de varredura, Figura 5-1, apresentou descontinuidade na interface entre os domínios de PLA e a matriz de amido, conforme indicado na imagem (parâmetros de análise: tensão de 8 kV e aumento de 650 vezes). Resultados análogos foram obtidos anteriormente para blendas de TPS/PLA, com a mesma composição, produzidas em extrusora e em misturador interno (CLASEN; MÜLLER; PIRES, 2015; MÜLLER; PIRES; YAMASHITA, 2012).

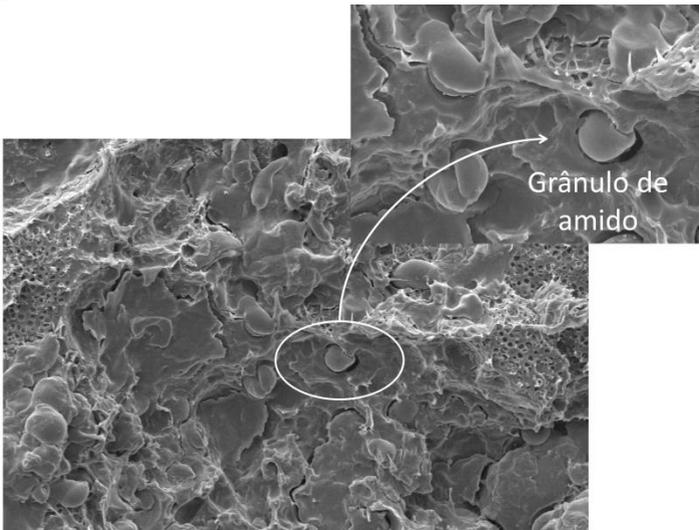
A substituição do glicerol pelo GMS acarretou na fratura parcial dos grânulos de amido mostrado na imagem de SEM da amostra B/GMS-3 (parâmetros de análise: tensão de 8 kV e aumento de 650 vezes, Figura 5-2).

Figura 5-1: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura da blenda controle



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 5-2: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura da blenda B/GMS-3.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O não rompimento dos grânulos de amido no processo de extrusão, influenciado pela adição de GMS, é indicativo de não-plastificação da matriz de amido. As imagens de SEM indicam que o GMS é um plastificante pior quando comparado com o glicerol,

A ruptura parcial dos grânulos de amido pode estar relacionada a fatores como à baixa difusão do GMS para os grânulos de amido, número de grupos hidroxila por molécula de GMS ($0,55 \times 10^{-2}$ mol de grupos hidroxila por grama de GMS) em comparação com glicerol ($3,26 \times 10^{-2}$ mol de grupos hidroxila por grama de glicerol), bem como o maior volume.

A ação do GMS como plastificante para o amido segue o mesmo processo que o glicerol, onde os grupos hidroxila do plastificante interagem com os grupos hidroxila do amido através de ligações de hidrogênio, inibindo as interações intra e intermoleculares das macromoléculas de amido. Por apresentar quantidade menor de hidroxilas por molécula, o GMS é um plastificante menos efetivo para o amido comparado ao glicerol.

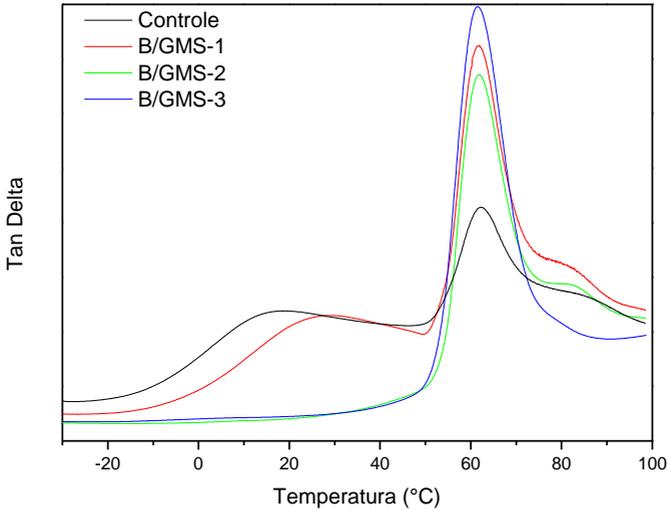
A compatibilização dos domínios de PLA na matriz de TPS envolve interações de ligações hidrogênio dos grupos hidroxila presente no GMS e TPS e interações dipolo - dipolo induzido entre a cadeia carbônica alifática e saturada do GMS e o grupo éster do PLA. A ausência de descontinuidade nas imagens de SEM na amostra B/GMS-3 associado a difusão dos domínios de PLA na matriz de TPS indicaram adesão interfacial entre as fases. Mesmo apresentando menor plastificação na matriz de TPS, o GMS atua como compatibilizantes nas blendas de TPS/PLA.

O efeito do glicerol monoestearato na temperatura de transição vítrea das blendas de TPS/PLA foi avaliado pelas curvas de TanDelta versus temperatura (Figura 5-3), obtidas por análise dinâmico mecânica. Os picos apresentados nas curvas estão relacionados a um máximo da componente viscosa e um mínimo da componente elástica, que representa os fenômenos de relaxação. Estas relaxações estão associadas à temperatura de transição vítrea (T_g) e à temperatura de cristalização a frio (T_c) de cada fase (TPS e PLA) das blendas.

Estudos anteriores indicam que a fração TPS, rica em amido, apresenta temperaturas de transição vítrea entre -15 a 86 °C. Essa grande variação está associada ao teor de água presente no material, pois a água atua como plastificante para o amido termoplástico, bem como diferentes plastificantes (LIU et al., 2013; PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016; ZHANG et al., 2013). O PLA apresenta duas transições, a primeira transição referente à T_g , em torno de 65 °C, e a segunda

transição referente ao fenômeno de cristalização a frio (T_c) em torno de $90\text{ }^\circ\text{C}$ (AKRAMI et al., 2016).

Figura 5-3: Curvas de TanDelta *versus* temperaturas das blendas de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A blenda controle mostra três picos, em $19\text{ }^\circ\text{C}$ relacionado à T_g da matriz de TPS, em $62\text{ }^\circ\text{C}$ à T_g do PLA e em $87\text{ }^\circ\text{C}$ à cristalização a frio do PLA (Tabela 3). Com a adição de 3 % em massa de GMS (blenda B/GMS-1) houve um aumento da T_g do TPS para $30\text{ }^\circ\text{C}$ e uma redução na T_c do PLA para $81\text{ }^\circ\text{C}$. Essa mudança na T_g pode estar relacionada ao efeito de difusão dos domínios de PLA na matriz de TPS, bem como a redução na plasticidade da matriz de TPS (AKRAMI et al., 2016). Para composições de GMS acima de 8,5 % em massa nas blendas de TPS/PLA (B/GMS-2 e B/GMS-3), observou-se apenas um pico de T_g à $62\text{ }^\circ\text{C}$, sugerindo miscibilidade entre os componentes TPS e PLA devido à presença do GMS. O pico relacionado ao processo de cristalização a frio deslocou e reduziu de intensidade com a adição de GMS, sugerindo uma mudança na mobilidade das cadeias

macromoleculares de PLA. A mudança de mobilidade, relacionada à variação de temperatura de cristalização, pode estar associada a interações intermoleculares com o GMS, sugerindo interação entre a matriz de TPS (plastificada com GMS) e os domínios de PLA nas blendas TPS/PLA.

Tabela 3: Temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização a frio (T_c) das fazes TPS e PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.

Amostra	TPS		PLA	
	T_g (°C)	T_g (°C)	T_g (°C)	T_c (°C)
Controle	19	62	62	87
B/GMS-1	30	62	62	81
B/GMS-2	---	62	62	81
B/GMS-3	---	62	62	80

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

As imagens das fraturas das blendas de TPS/PLA obtidas por SEM e os dados de temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização obtidos nos testes DMA sugerem que as blendas são imiscíveis, com miscibilidade parcial. Os resultados obtidos por DMA para a amostra com 14 % em massa de GMS mostraram apenas um pico de T_g , apesar do aparecimento de grânulos de amido não plastificado nas micrografias. Este fenômeno pode ser explicado pela T_g de amido granular (65 ° C) estar sobreposta a T_g de PLA (LIU et al., 2013, 2010).

Os resultados de TanDelta confirmaram o efeito não-plastificante do GMS na matriz de amido como discutido nas análises morfológicas, contudo apresenta indícios de interação com o PLA uma vez que observou-se a redução dos valores de T_g e T_c .

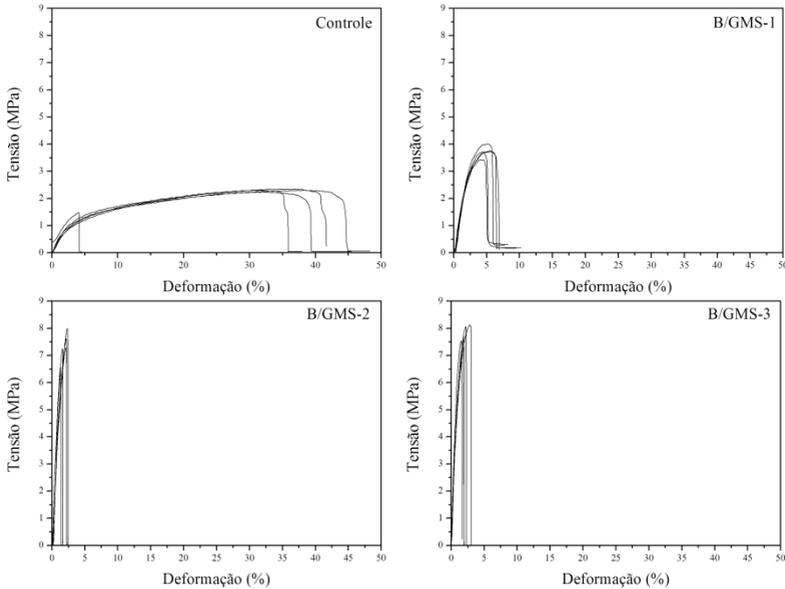
Os resultados para a compatibilidade e miscibilidade das blendas de TPS/PLA com diferentes teores de glicerol monostearato, avaliados por DMA, são consistentes com a análise morfológica discutida anteriormente.

A Figura 5-4 apresenta as curvas de tensão *versus* deformação para as blendas de TPS/PLA com diferentes concentrações de GMS. Os valores de módulo de Young, tensão na ruptura e porcentagem de deformação na ruptura estão apresentados na Tabela 4.

As blendas B/GMS-1, B/GMS-2 e B/GMS-3 apresentaram redução da porcentagem de deformação na ruptura, aumento na tensão

de ruptura e aumento no módulo de Young quando comparadas à blenda controle (sem GMS).

Figura 5-4: Curvas de tensão *versus* deformação das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blends com adição de GMS.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A blenda B/GMS-1 reduziu em média 85 % a porcentagem de deformação na ruptura, com aumento médio de 380 % e 60 % no módulo de Young e na tensão na ruptura, respectivamente. A blenda B/GMS-2 reduziu em média 94 % a porcentagem de deformação na ruptura, com aumento médio de 1400 % e 240 % no módulo de Young e na tensão na ruptura, respectivamente. As blends B/GMS-2 e B/GMS-3 não apresentaram diferença estatística entre elas, nos parâmetros analisados, indicando que em concentrações acima de 8,5 % de GMS as blends de TPS/PLA não sofrem variações nas propriedades mecânicas de tração.

As blends com GMS apresentaram maior fragilidade pela redução da porcentagem de deformação na ruptura, aumento da rigidez representado pelo aumento no módulo de Young e um aumento da

resistência à tração, representada por uma maior tensão máxima nas curvas de tensão *versus* deformação. O comportamento mecânico das blendas de TPS/PLA com GMS pode estar associado a três fatores: adesão entre o TPS e PLA, devido à presença de GMS; redução da plasticidade do TPS com adição de GMS e formação de um complexo entre as cadeias de amilose e o GMS, o que reduz a mobilidade das macromoléculas, influenciando diretamente nas propriedades dos ensaios de tração (KAUR; SINGH; SINGH, 2005; YOKESAHACHART; YOKSAN, 2011).

Tabela 4: Porcentagem de deformação na ruptura, módulo de Young e tensão na ruptura das amostras de TPS/PLA obtidos a partir dos ensaios de tração. Blenda controle e blendas com adição de GMS.

Amostra	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)
Controle	35,6 ± 3,5 ^a	38 ± 3 ^a	2,3 ± 0,1 ^a
B/GMS-1	5,4 ± 0,8 ^b	182 ± 16 ^b	3,7 ± 0,2 ^b
B/GMS-2	2,0 ± 0,5 ^c	572 ± 70 ^c	7,3 ± 0,5 ^c
B/GMS-3	2,1 ± 0,5 ^{bc}	560 ± 111 ^c	7,8 ± 0,2 ^c

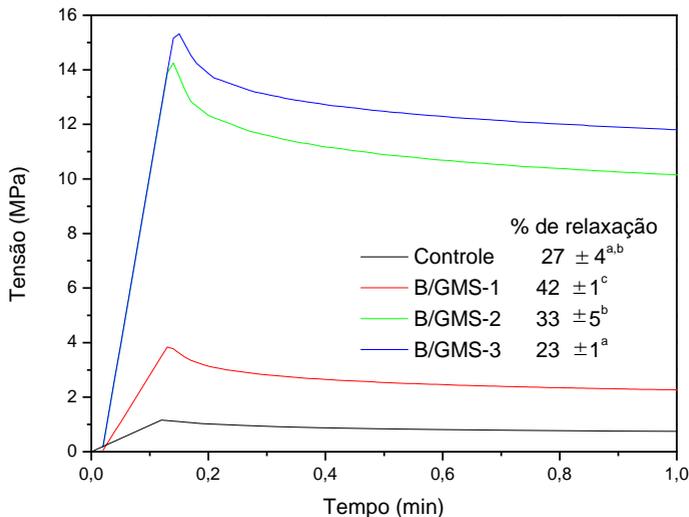
Nota: Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os resultados do teste de tração concordaram com a análise de DMA, indicando que o GMS não atua como um plastificante eficiente para o TPS, aumentando a T_g e o módulo de Young. No entanto, o GMS pode atuar como plastificante para o PLA, reduzindo o valor de T_g . Contudo as características das blendas são predominantemente afetadas pelo comportamento do TPS, componente majoritário das blendas.

A Figura 5-5 apresenta as curvas médias obtidas nos testes de relaxação para as blendas de TPS/PLA. As curvas de relaxação para as blendas de TPS/PLA mostram comportamento viscoelástico, caracterizado pelo decaimento da tensão em função do tempo, atingindo um valor assintótico. Resultados semelhantes foram previamente obtidos para filmes de amido (MÜLLER; BORGES; YAMASHITA, 2009) e blendas de TPS/PBAT/PLA (SHIRAI et al., 2013).

Figura 5-5: Valor médio das curvas de relaxação das amostras de TPS/PLA e porcentagem de relaxação. Blenda controle e blendas com adição de GMS.



Nota: Média \pm erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O modelo de Maxwell generalizado foi ajustado satisfatoriamente aos valores experimentais com coeficiente de determinações acima de 0,99 e resíduos aleatórios em torno de zero. Os parâmetros do modelo ajustado são mostrados na Tabela 5.

Os módulos elásticos E_1 , E_2 e E_{eq} (relacionado à energia necessária para deformação angular e o estiramento das ligações presentes no polímero) aumentaram em função da composição GMS. No entanto, a blenda B/GMS-2 não mostrou diferença significativa em comparação com a B/GMS-3, indicando que um teor de GMS acima de 8,5 % em massa não alterou o componente elástico das blendas TPS/PLA, com exceção para o módulo elástico de equilíbrio (E_{eq}) da amostra B/GMS-3 que apresentou valor mais elevado comparado a amostra B/GMS-2. Este comportamento corroborou com os dados

obtidos nos testes mecânicos, aumento da rigidez associado ao aumento do conteúdo de GMS até 8,5% em massa (B/GMS-2).

Esse efeito pode estar relacionado à não-plastificação da matriz TPS, uma vez que a capacidade do GMS para plastificar a matriz (TPS) é menor em comparação com o glicerol, devido à sua menor hidrofiliçidade. A não-plastificação da matriz TPS também foi observada na análise mecânica dinâmica, com um aumento no valor T_g para a matriz TPS.

Tabela 5: Parâmetros visco elásticos ajustados a partir do modelo de Maxwell generalizado das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.

Amostra	E_1 (MPa)	η_1 (MPa s ⁻¹)	E_2 (MPa)	η_2 (MPa s ⁻¹)	E_{eq} (MPa)
Controle	63 ± 9 ^a	1716 ± 403 ^a	43 ± 10 ^a	175 ± 76 ^a	261 ± 68 ^a
B/GMS-1	77 ± 12 ^a	1899 ± 256 ^a	58 ± 6 ^a	171 ± 12 ^a	169 ± 23 ^a
B/GMS-2	154 ± 15 ^b	4178 ± 172 ^b	119 ± 9 ^b	285 ± 40 ^a	520 ± 143 ^b
B/GMS-3	148 ± 6 ^b	4403 ± 301 ^b	108 ± 16 ^b	260 ± 51 ^a	761 ± 13 ^c

Nota: O coeficiente de determinação (R^2) foi maior que 0,99. Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

No que diz respeito aos módulos viscosos η_1 e η_2 (relacionado ao atrito gerado entre as cadeias macromoleculares durante o processo de deformação) o comportamento foi o mesmo que o observado para os módulos elásticos. O aumento nos módulos viscosos pode estar associado à plastificação dos domínios PLA promovidos pela presença de GMS, corroborando com os resultados de TanDelta, que mostraram uma redução no pico de cristalização do PLA, que está relacionado a um aumento na mobilidade das cadeias macromoleculares.

Os dados de porcentagem de relaxação estão apresentados na Figura 5-5, observou-se que o valor para a blenda B/GMS-1 é maior em comparação com a blenda controle. No entanto, com maiores quantidades de GMS (8,5 % e 14 %), as blendas apresentaram valores menores comparados com a blenda B/GMS-1. Este efeito pode estar relacionado a diferenças na plastificação do glicerol e glicerol monoestearato. O glicerol atua como um bom plastificante para TPS, mas não é um plastificante dos domínios PLA. Por outro lado, o glicerol

monoestearato não age como um bom plastificante para TPS, atuando apenas como plastificante para o PLA.

A blenda B/GMS-1 apresentou a maior porcentagem de relaxação, associada à boa plasticidade da matriz TPS (influenciada pelo glicerol) e aos domínios de PLA (influenciados pelo GMS). Nas blendas com 8,5 % e 14 % de GMS observou-se um aumento na plasticidade dos domínios PLA e uma redução da plasticidade da matriz TPS. Devido a não-plastificação da matriz TPS ser predominante a plastificação dos domínios de PLA, o resultado foi a redução na porcentagem de relaxação das blendas B/GMS-2 e B/GMS-3. Este efeito também é observado na tensão máxima apresentada nos ensaios de relaxação, em que as blendas B/GMS-2 e B/GMS-3 apresentaram valores maiores quando comparados às blendas controle e B/GMS-1.

A Figura 5-6 apresenta as isotermas de sorção de umidade para as blendas TPS/PLA, onde as linhas contínuas correspondem ao ajuste do modelo GAB. O modelo foi ajustado satisfatoriamente aos valores experimentais com coeficiente de determinações acima de 0,99 e resíduos aleatórios em torno de zero. Os valores para cada parâmetro do modelo de GAB (m_0 , k e C) são apresentados na Tabela 6.

As isotermas de sorção de umidade para todas as blendas apresentaram tipo sigmoidal II característico de materiais hidrofílicos e o modelo de GAB se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais (com $R^2 > 0,99$). Os dados apresentados na Tabela 6 corroboram com valores obtidos em estudos anteriores de filmes de amido (CLASEN; MÜLLER; PIRES, 2015; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2012).

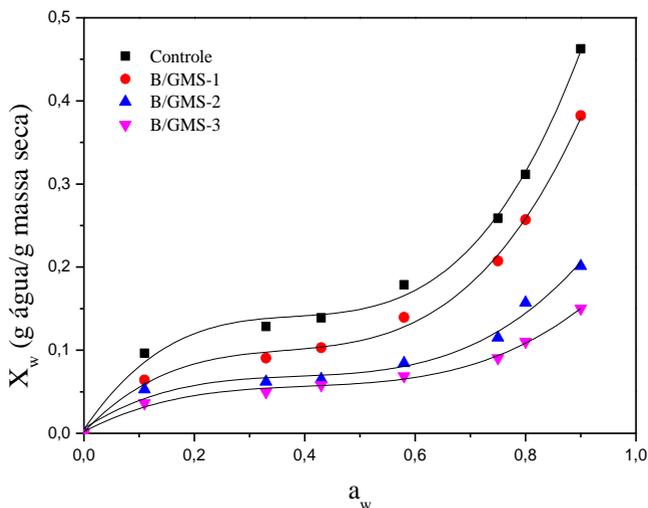
Os valores de m_0 mostram diferenças significativas para as composições das blendas estudadas mostrando uma redução com um aumento da concentração de GMS. A redução do teor de água na monocamada com a adição de GMS é devido ao caráter hidrofóbico do GMS. O parâmetro k também foi afetado pela adição de GMS com uma redução no calor de adsorção na multicamada em concentração de 8,5 % e inalterado acima dessa concentração.

Os valores para o parâmetro C , associados ao calor de sorção da monocamada, não tiveram um ajuste significativo nas isotermas de sorção, impossibilitando a discussão dos resultados.

A adição de glicerol monoestearato torna as blendas de TPS/PLA mais estáveis à variação da umidade relativa de condicionamento. Para um valor a_w igual a 0,75, os valores para a umidade de equilíbrio para as blendas controle, B/GMS-1, B/GMS-2, B/GMS-3 foram 0,29, 0,21, 0,12

e 0,09, (gramas de água por grama de sólido seco) e para um valor a_w igual a 0,90, foram 0,46, 0,38, 0,20, 0,15, respectivamente.

Figura 5-6: Ajuste ao modelo de GAB dos dados de isotermas de sorção de umidade das blendas de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A incorporação de GMS reduziu a higroscopicidade das blendas o que dificulta a plastificação do amido termoplástico pela água tornando as blendas TPS/PLA mais estáveis a variação de umidade relativa de condicionamento. Esse aumento na estabilidade de sorção de umidade possibilita uma maior aplicabilidade das blendas, pois as propriedades mecânicas e viscoelásticas são dependentes da umidade de equilíbrio nas blendas de TPS.

Os resultados para a permeabilidade ao vapor de água (WVP) das blendas de TPS/PLA determinados gravimetricamente são apresentados na Figura 5-7. A magnitude dos valores está de acordo com os dados obtidos por MÜLLER; PIRES; YAMASHITA (2012) que estudaram blendas de TPS/PLA com diferentes composições de PLA e plastificantes (MÜLLER; PIRES; YAMASHITA, 2012).

A adição de GMS reduziu a permeabilidade ao vapor de água em todas as blendas estudadas. As amostras B/GMS-1 e B/GMS-2 apresentaram valores estatisticamente iguais com uma redução de aproximadamente 40 % com relação a blenda controle, e a blenda B/GMS-3 reduziu em aproximadamente 70 % em comparação com o controle.

Tabela 6: Média e desvio padrão das constantes K, C e m_0 do ajuste do modelo de GAB aos dados de isotermas de sorção de umidade das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.

Amostra	Média		
	K	C	m_0 (g água/g massa seca)
Controle	$0,958 \pm 0,013^a$	$28,93 \pm 1,31^a$	$0,072 \pm 0,002^a$
B/GMS-1	$0,920 \pm 0,002^a$	8349 ± 14385^a	$0,066 \pm 0,001^b$
B/GMS-2	$0,874 \pm 0,017^b$	16785 ± 1^a	$0,043 \pm 0,001^c$
B/GMS-3	$0,871 \pm 0,025^b$	500 ± 368^a	$0,035 \pm 0,001^d$

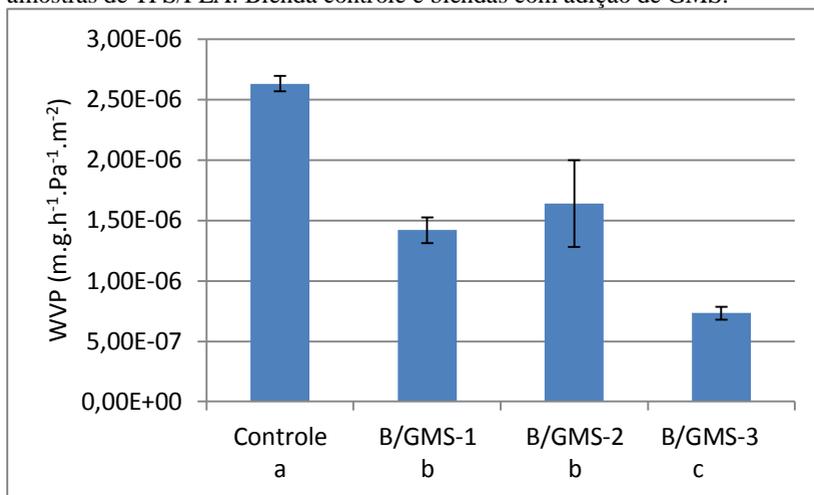
Nota: Média \pm erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) é dependente de fatores como o caminho percorrido pelas moléculas de água nas amostras e o gradiente de concentração na superfície de permeação, para materiais hidrofílicos. A concentração na interface é igual ao teor de umidade de equilíbrio. Os dados de isoterma de sorção indicam valores para umidade de equilíbrio (em g de água/g de sólido seco) de 0,258 para a blenda controle, 0,208 para B/GMS-1, 0,117 para B/GMS-2 e 0,089 para B/GMS-3, indicando a concentração superficial de água nas amostras. Uma vez que a permeabilidade ao vapor de água é dependente do gradiente de concentração na superfície do material, os valores para amostras com B/GMS-2 e B/GMS-3 devem ser próximos. No entanto, os dados experimentais revelam que os valores de WVP para essas amostras são muito diferentes, enquanto os valores de WVP para as blendas com B/GMS-1 e B/GMS-2 não apresentam diferença estatística, indicando que o gradiente não é o único fator que influencia a permeabilidade ao vapor de água, sendo que a morfologia das amostras também é um fator a ser considerado.

A redução nos valores de WVP pode estar associada também a um aumento na hidrofobicidade das blendas pela adição de GMS.

Figura 5-7: Gráfico de barra dos valores de permeabilidade ao vapor d'água das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.



Nota: Média \pm erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

5.1.1 Conclusões preliminares

A adição de glicerol monoestearato (GMS) nas blendas de TPS/PLA modifica as características morfológicas, viscoelásticas, mecânicas e de barreira ao vapor de água. A presença de GMS reduz a plasticidade do amido e aumenta a plasticidade do PLA.

As análises mecânicas (ensaios de tração e relaxação) mostraram um aumento na rigidez e fragilidade das blendas em concentrações de GMS de até 8,5%. Os resultados da análise mecânica indicam que a adição de GMS diminui a plasticidade das blendas corroborando com os dados viscoelásticos (temperatura de transição vítrea), onde a T_g do TPS foi deslocada para temperaturas mais altas com a adição de GMS.

A permeabilidade ao vapor de água e a adsorção de água são diretamente influenciadas pela concentração de GMS nas blendas, onde

o aumento da concentração de GMS diminui a WVP e a adsorção de água, indicando um aumento na hidrofobicidade das amostras.

5.2 BLENDA TPS/PLA COM GMP

A Tabela 7 apresenta a composição porcentual mássica de cada componente na blenda controle (composta apenas por amido, glicerol e PLA) e das blendas com a mistura de glicerol/glicerol monopropenoato denotadas por B/GMP-1, B/GMP-2 E B/GMP-3 (onde B denota blenda e GMP-1, GMP-2 e GMP-3 a proporção de glicerol monopropenoato em cada blenda). A massa de amido e PLA foram mantidas constante nas amostras e avaliado a influência da mistura glicerol/glicerol monopropenoato em diferentes proporções.

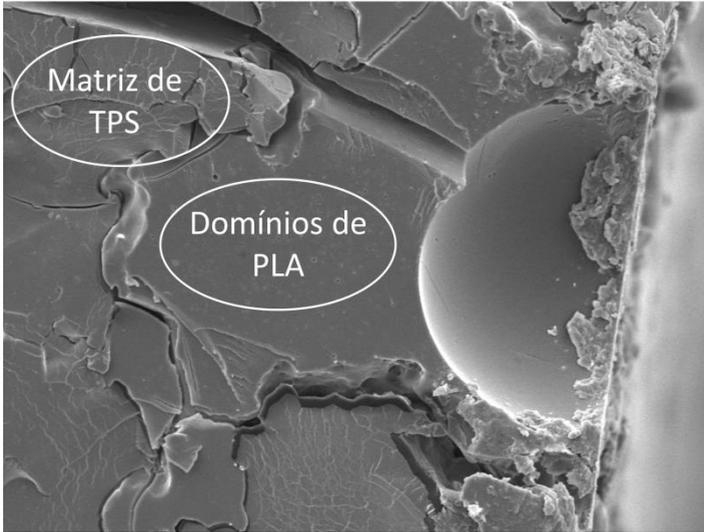
Tabela 7: Porcentagem do componente nas blendas de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.

Amostra	Amido (%)	Glicerol (%)	GMP (%)	PLA (%)
Controle	58	17	-	25
B/GMP-1	58	14	3	25
B/GMP-2	58	8,5	8,5	25
B/GMP-3	58	3	14	25

Nota: A porcentagem de cada componente é referente a massa total da blenda.
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

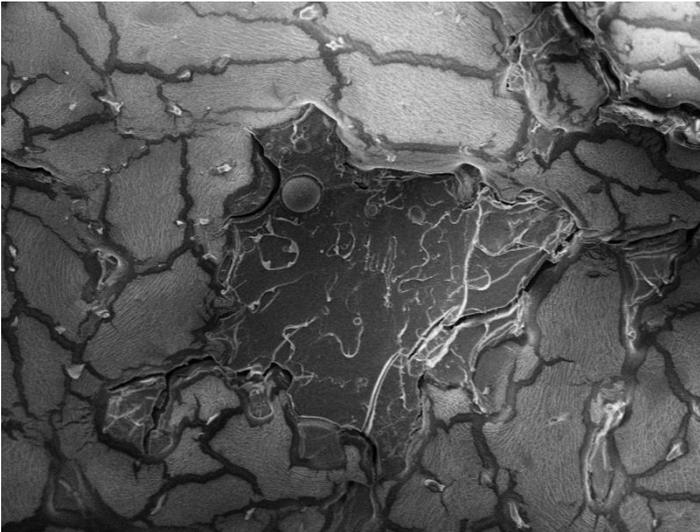
A blenda controle apresentada é a mesma discutida nas análises utilizando o GMS como plastificante e agente compatibilizante (parâmetros de análise: tensão de 8 kV e aumento de 650 vezes - Figura 5-8). Com a adição de 3 % (Figura 5-9) e 8,5 % (Figura 5-10) de GMP as blendas apresentaram comportamento similar à blenda controle com domínios de PLA na matriz de TPS, conforme imagens das fraturas das blendas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (parâmetros de análise: tensão de 5 kV e aumento de 650 vezes). Na blenda com 8,5 % de GMP (B/GMP-2) observou-se uma adesão interfacial entre os domínios de PLA e a matriz de TPS. Com a adição de 14 % de GMP (B/GMP-3) ocorreu dispersão dos domínios de PLA na matriz de TPS (parâmetros de análise: tensão de 5 kV e aumento de 650 vezes - Figura 5-11).

Figura 5-8: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura da blenda controle.



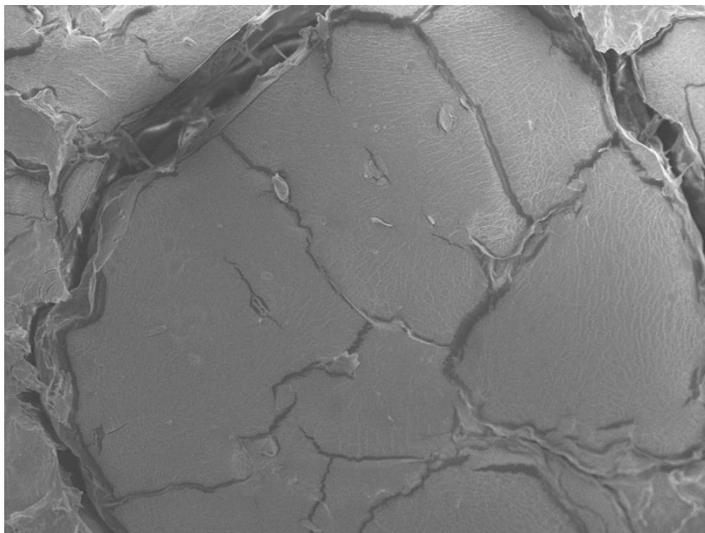
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 5-9: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura da blenda B/GMP-1.



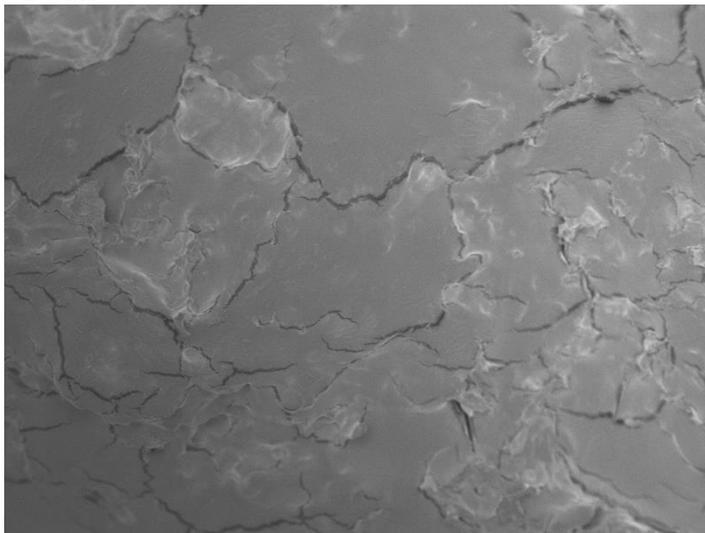
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 5-10: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura da blenda B/GMP-2.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 5-11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura da blenda B/GMP-3.



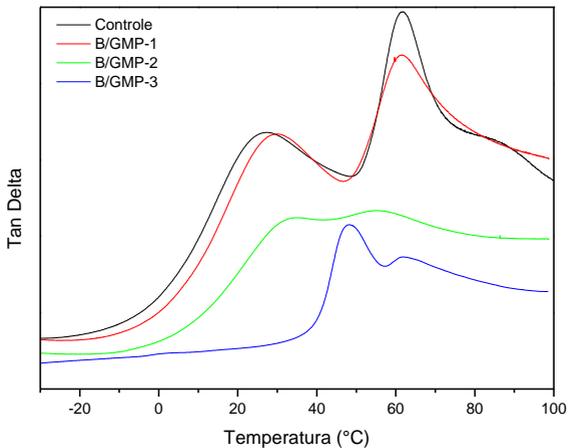
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A separação de fases nas amostras B/GMP-1 e B/GMP-2 indica a imiscibilidade, com adesão interfacial entre as fases.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das fraturas das blendas de TPS/PLA com GMP mostraram uma completa ruptura dos grânulos de amido. A ausência de grânulos de amido nativo após o processo de extrusão em todas as composições estudadas, evidenciado nas imagens, indicou a completa transformação do amido em amido termoplástico. Este comportamento é um indicativo de que o GMP atuou como plastificante na matriz de amido no processo de extrusão.

O efeito de compatibilização entre a matriz de TPS e os domínios de PLA pode ser observado pela temperatura de transição vítrea determinada pelas curvas de TanDelta *versus* temperatura (Figura 5-12).

Figura 5-12: Curvas de TanDelta *versus* temperaturas das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O perfil da curva de TanDelta *versus* temperatura da blenda B/GMP-1 apresentou-se semelhante ao perfil da blenda controle com valores de T_g da matriz de amido e dos domínios de PLA e T_c dos domínios de PLA estatisticamente iguais.

A blenda com teor de 8,5 % de GMP (B/GMP-2) apresentou alteração na T_g da fase rica em amido do TPS e também na T_g do PLA. A temperatura de transição vítrea do TPS apresentou aumento de 8 °C, já os dos domínios de PLA diminuíram significativamente para 55 °C, indicando uma pequena redução da plasticidade da matriz de amido e aumento significativo na plasticidade dos domínios de PLA (Tabela 8). A aproximação observada das temperaturas de transição vítrea é indicativo de interação entre os domínios de PLA e a matriz de TPS.

A blenda com maior concentração de GMP (B/GMP-3) apresentou mudança na curva quando comparada a amostra controle, apresentando uma inversão na intensidade dos picos de T_g (T_g da fase TPS em 48 °C). A mudança no valor da T_g deve estar relacionada a mudança de plasticidade do amido com a adição de GMP.

Os resultados obtidos a partir das análises dinâmico mecânica confirmam a hipótese da interação entre a matriz de TPS e os domínios de PLA com a adição de GMP, corroborando com as imagens das fraturas das blendas de TPS/PLA obtidas por SEM.

Tabela 8: Temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização a frio (T_c) das fazes TPS e PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMS.

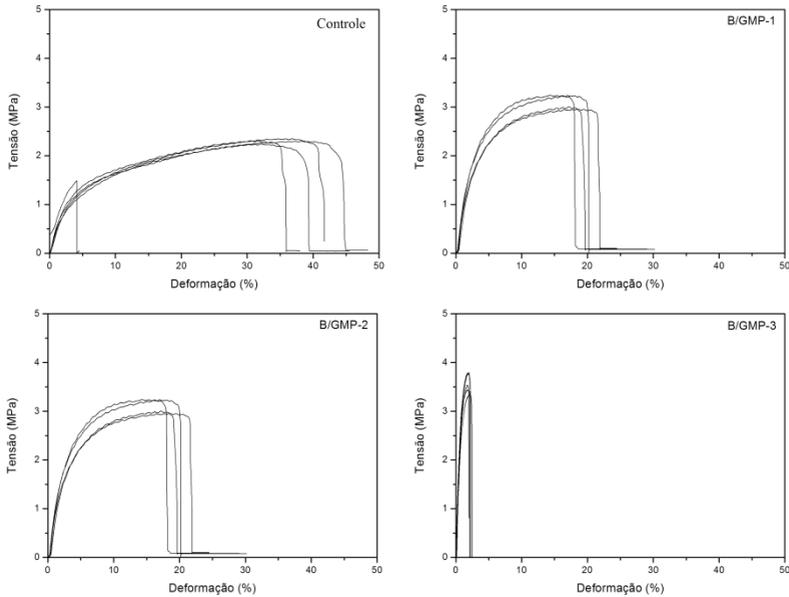
Amostra	TPS		PLA
	T_g (°C)	T_g (°C)	T_c (°C)
Controle	26	62	87
B/GMP-1	30	62	87
B/GMP-2	34	55	---
B/GMP-3	48	62	---

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Figura 5-13 apresenta as curvas de tensão *versus* deformação para as blendas de TPS/PLA com diferentes concentrações de GMP. Os valores de módulo de Young, tensão na ruptura e porcentagem de deformação na ruptura estão apresentados na Tabela 9.

As blendas B/GMP-1, B/GMP-2 e B/GMP-3 apresentaram redução da porcentagem de deformação na ruptura, aumento na tensão de ruptura e aumento no módulo de Young quando comparadas a blenda controle (sem GMP).

Figura 5-13: Curvas de tensão *versus* deformação das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Tabela 9: Porcentagem de deformação na ruptura, Módulo de Young e Tensão na ruptura das amostras de TPS/PLA obtidos a partir dos ensaios de tensão *versus* deformação. Blenda controle e blendas com adição de GMP.

Amostra	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)
Controle	$35,6 \pm 3,5^a$	38 ± 3^a	$2,3 \pm 0,1^a$
B/GMP-1	$18,8 \pm 1,2^b$	78 ± 6^a	$3,1 \pm 0,1^b$
B/GMP-2	$5,2 \pm 0,9^c$	218 ± 26^b	$4,3 \pm 0,1^c$
B/GMP-3	$2,0 \pm 0,1^c$	429 ± 27^c	$3,6 \pm 0,2^d$

Nota: Média \pm erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A blenda B/GMP-1 reduziu em média 47 % a porcentagem de deformação na ruptura, com aumento médio de 105 % e 34 % no

módulo de Young e na tensão na ruptura, respectivamente. A blenda B/GMP-2 reduziu em média 85 % a porcentagem de deformação na ruptura, com aumento médio de 473 % e 87 % no módulo de Young e na tensão na ruptura respectivamente. A blenda B/GMP-3 reduziu em média 95 % a porcentagem de deformação na ruptura, com aumento médio de 1030 % e 56 % no módulo de Young e na tensão na ruptura respectivamente.

As blendas com glicerol monopropenoato (GMP) apresentaram aumento da fragilidade pela redução da porcentagem de deformação na ruptura, aumento da rigidez representado pelo aumento no módulo de Young e um aumento da resistência à tração, representada por uma maior tensão máxima nos ensaios de tração. O comportamento mecânico das blendas de TPS/PLA com GMP pode estar associado à adesão interfacial entre a matriz de TPS e os domínios de PLA devido à presença de GMP.

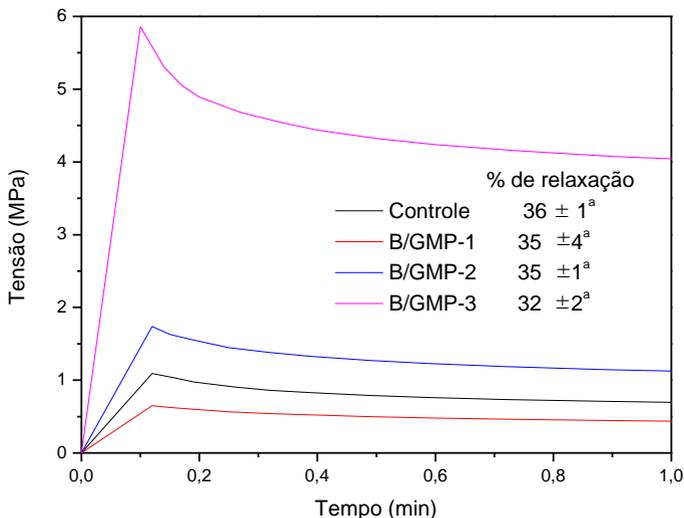
Os dados de temperatura de transição vítrea obtidos por DMA mostraram um aumento da T_g da matriz de TPS com a adição de GMP, esse aumento da T_g pode ser interpretado como uma não-plastificação da matriz de amido. Os dados obtidos a partir das curvas de tensão *versus* deformação corroboram com os dados de T_g pois, em todas as blendas com GMP houve uma redução da porcentagem de deformação, aumento do módulo de Young e aumento da tensão na ruptura.

A Figura 5-14 apresenta as curvas médias obtidas nos testes de relaxação para as blendas de TPS/PLA. As curvas de relaxação para as blendas de TPS/PLA mostram comportamento viscoelástico caracterizado pelo decaimento da tensão em função do tempo, atingindo um valor assintótico. Resultados semelhantes foram previamente obtidos para filmes de amido (MÜLLER; BORGES; YAMASHITA, 2009) e blendas de TPS/PBAT/PLA (SHIRAI et al., 2013). O modelo de Maxwell generalizado foi ajustado satisfatoriamente aos valores experimentais com coeficiente de determinações acima de 0,99 e resíduos aleatórios em torno de zero. Os parâmetros do modelo ajustado são mostrados na Tabela 10.

A adição de GMP não alterou estatisticamente a porcentagem de relaxação das blendas de TPS/PLA, no entanto alterou as componentes elástica e viscosa ajustadas pelo modelo de Maxwell. As amostras B/GMP-1 e B/GMP-2 apresentaram uma redução na componente elástica (E_1 , E_2 e E_{eq}) e viscosa (η_1 e η_2). Esse fenômeno deve estar relacionado à separação de fases entre a matriz de TPS e os domínios de PLA, observados nas imagens de SEM, que apresentou aumento no módulo elástico (relacionado à maior mobilidade entre as cadeias de

TPS) e redução na componente viscosa (relacionado à rigidez dos domínios de PLA).

Figura 5-14: Valor médio das curvas de relaxação das amostras de TPS/PLA e porcentagem de relaxação. Blenda controle e blendas com adição de GMP.



Nota: Média \pm erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A amostra com 14 % de GMP (B/GMP-3) apresentou um aumento nos módulos elásticos assim como um aumento nos módulos viscosos comparados às demais blendas. Como observado nas análises de DMA, o TPS formado na blenda B/GMP-3 apresenta T_g maior que a blenda controle. Esse fato indica que o TPS formado na presença de 14 % de GMP é um material mais rígido com módulo elástico maior e maior tensão no início dos ensaios de relaxação. No entanto, apresenta interação entre o TPS formado e o PLA que pode ter acarretado no aumento do módulo viscoso na blenda B/GMP-3.

Tabela 10: Parâmetros visco elásticos ajustados a partir do modelo de Maxwell generalizado das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.

Amostra	E_1 (MPa)	η_1 (MPa s ⁻¹)	E_2 (MPa)	η_2 (MPa s ⁻¹)	E_{eq} (MPa)
Controle	63 ± 9 ^{ab}	1716 ± 403 ^a	43 ± 10 ^{ab}	175 ± 76 ^a	261 ± 68 ^{ab}
B/GMP-1	20 ± 3 ^c	788 ± 79 ^b	9 ± 2 ^a	55 ± 5 ^b	38 ± 4 ^a
B/GMP-2	44 ± 4 ^{ca}	1413 ± 99 ^a	22 ± 2 ^a	115 ± 2 ^{ab}	98 ± 15 ^a
B/GMP-3	100 ± 22 ^d	2299 ± 94 ^c	64 ± 28 ^b	182 ± 19 ^a	372 ± 113 ^b

Nota: O coeficiente de determinação (R^2) foi maior que 0,99. Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

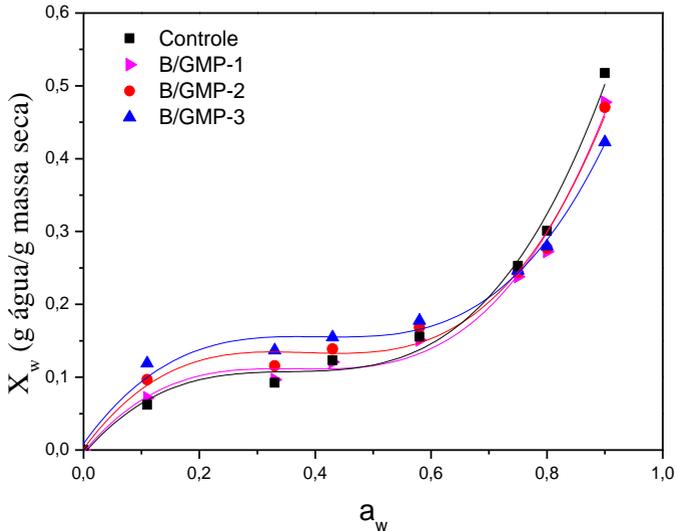
A Figura 5-15 apresenta as isotermas de sorção de umidade para as blendas TPS/PLA, onde as linhas contínuas correspondem ao ajuste do modelo de GAB. O modelo foi ajustado satisfatoriamente aos valores experimentais com coeficiente de determinações acima de 0,99 e resíduos aleatórios em torno de zero. Os valores para cada parâmetro do modelo (m_0 , k e C) são apresentados na Tabela 11.

Assim, como discutido para as blendas plastificadas com GMS as isotermas de sorção de umidade para todas as blendas plastificadas com GMP apresentaram tipo sigmoidal II, característico de materiais hidrofílicos, apresentando valores diferentes para umidade de equilíbrio acima e abaixo de 50 %.

Os valores de m_0 mostram diferenças significativas para as composições das blendas estudadas. Com 8,5 % de GMP as amostras apresentaram redução do teor de água na monocamada indicando uma redução da hidrofiliidade das blendas. Esse fenômeno pode estar relacionado à não dispersão dos domínios de PLA na matriz de TPS, onde a blenda B/GMP-2 apresentou domínios grandes de PLA na superfície da blenda, que pode repelir a interação com a água

A blenda com 14 % de GMP (B/GMP-3) houve um aumento de m_0 comparado à blenda controle, indicando um aumento na hidrofiliidade da blenda. A difusão dos domínios de PLA na matriz de TPS faz com que a superfície da blenda tenha uma maior área de TPS comparado a área de PLA, aumentando a interação entre a matriz de TPS e o vapor de água.

Figura 5-15: Ajuste ao modelo de GAB aos dados de isothermas de sorção de umidade das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O parâmetro K , associado ao calor de adsorção na multicamada indica a força de interação entre o filme e o vapor de água além da monocamada (TIMMERMANN, 2003). As blendas B/GMP-1 e B/GMP-2 apresentaram valor maior comparado à blenda controle, indicando que há uma maior interação das blendas com água além da monocamada. A blenda B/GMP-3 apresentou uma redução no parâmetro K .

Os resultados dos parâmetros K e m_0 indicam que nas blendas B/GMP-1 e B/GMP-2 os domínios de PLA estão próximos à superfície da amostra e na blenda B/GMP-3 os domínios estão dispersos por toda a blenda.

Os valores para o parâmetro C , associados ao calor de sorção da monocamada, não tiveram um ajuste significativo nas isothermas de sorção, impossibilitando a discussão dos resultados.

Os ensaios de isoterma de sorção de umidade corroboram com os dados de SEM, observou-se nas amostras B/GMP-1 e B/GMP-2 domínios na superfície do material e na blenda B/GMP-3 a dispersão dos domínios de PLA na matriz de TPS.

Tabela 11: Média e desvio padrão das constantes K, C e m_0 do ajuste do modelo de GAB aos dados de isotermas de sorção de umidade das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.

Amostra	Média		
	K	C	m_0 (g água . g massa seca ⁻¹)
Controle	0,958 ± 0,013 ^a	28,93 ± 1,31 ^a	0,072 ± 0,002 ^a
B/GMP-1	0,955 ± 0,006 ^a	4853 ± 7889 ^a	0,067 ± 0,002 ^{ab}
B/GMP-2	0,929 ± 0,001 ^b	15397 ± 4149 ^a	0,076 ± 0,001 ^b
B/GMP-3	0,865 ± 0,013 ^c	138255 ± 38166 ^b	0,091 ± 0,002 ^c

Nota: Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os resultados para a permeabilidade ao vapor de água (WVP) das blendas de TPS/PLA, determinadas gravimetricamente, estão apresentados na Figura 5-16. A magnitude dos valores está de acordo com os dados obtidos por MÜLLER; PIRES; YAMASHITA (2012) que estudaram blendas de TPS/PLA com diferentes composições de PLA e plastificantes.

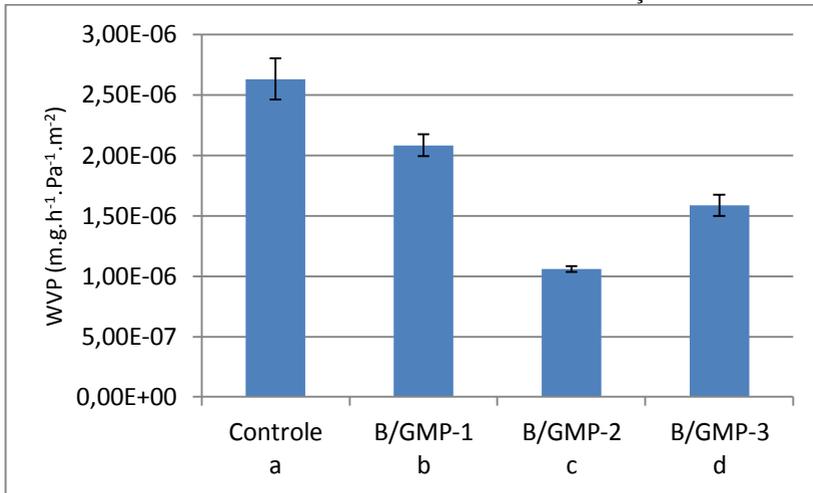
A adição de GMP influenciou na redução da permeabilidade ao vapor de água em todas as blendas estudadas, comparadas à blenda controle.

Os dados de isoterma de sorção indicam valores para de umidade de equilíbrio (em g de água/g de sólido seco) de 0,258 para a blenda controle, 0,238 para B/GMP-1, 0,243 para B/GMP-2 e 0,246 para B/GMP-3 (umidade relativa de 75 %), que está relacionado a concentração superficial de água nas amostras.

Uma vez que a permeabilidade ao vapor de água é dependente do gradiente de concentração na superfície do material, os valores para amostras deveriam apresentar-se semelhantes independente da

concentração de GMP. No entanto, os dados experimentais revelam que os valores de WVP para as amostras são diferentes, indicando que as características morfológicas e o teor de água na monocamada dominam o processo de permeabilidade ao vapor de água nas amostras.

Figura 5-16: Gráfico de barra dos valores de permeabilidade ao vapor d'água das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de GMP.



Nota: Média \pm erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Nas blendas B/GMP-1 e B/GMP-2 podem-se observar uma redução do teor de água na monocamada mesmo com domínios grandes de PLA. Como discutido anteriormente, os domínios de PLA estão na superfície da blenda diminuindo a WVP mesmo com baixa adesão superficial entre os domínios e a matriz de TPS. A blenda B/GMP-2 tem um valor de WVP ainda menor que a B/GMP-1, ocasionado pelos domínios de PLA apresentarem uma adesão interfacial com o TPS inibindo o processo de permeação por difusão.

A blenda B/GMP-3 foi a que apresentou o maior teor de água na monocamada, no entanto teve uma redução da permeabilidade ao vapor de água comparado a blenda controle. Essa redução deve estar relacionada à dispersão dos domínios de PLA e a alta adesão interfacial, o que inibi a difusão da água no interior do filme. Deve estar relacionada

também a redução do calor de sorção na multicamada, o que indica uma menor interação entre a blenda e a água no interior do filme.

5.2.1 Conclusões preliminares

A adição de glicerol monopropenoato nas blendas de TPS/PLA modificaram as características morfológicas visco elásticas, mecânicas e de barreira.

Em concentrações de 3 % e 8,5 % foi observado domínios de PLA, com adesão interfacial na blenda B/GMP-2. Em concentração de 14 % de GMP, a blenda apresentou dispersão dos domínios de PLA e adesão interfacial. Os dados de T_g indicam uma mudança da temperatura de transição vítrea do TPS na concentração de 14 % de GMP.

Os resultados dos ensaios mecânicos (tensão *versus* deformação e relaxação) mostraram um aumento na rigidez e fragilidade das blendas com a adição de GMP. Os resultados da análise mecânica indicaram que a adição de GMP diminui a plasticidade das blendas corroborando com os dados viscoelásticos (temperatura de transição vítrea), onde a T_g do TPS foi deslocada para temperaturas mais altas com a adição de GMP.

A permeabilidade ao vapor de água e a adsorção de água são diretamente influenciadas pela concentração de GMP nas blendas, onde o aumento da concentração de GMP diminui a WVP.

5.3 AMIDO MODIFICADO

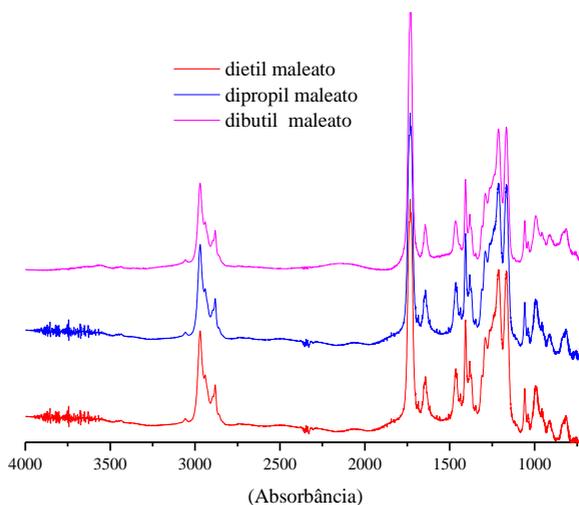
5.3.1 Modificação do amido

5.3.1.1 Síntese dos diésteres de maleato

A Figura 5-17 e a Figura 5-18 apresentam os espectros de FTIR e $^1\text{H-NMR}$ do dietil maleato, dipropil maleato e dibutil maleato sintetizados a partir do ácido maleico.

As amostras apresentaram grupo éster com bandas de absorção semelhantes à ésteres insaturados (C-O-C região de 1300 a 1220 cm^{-1}), carbono sp^2 ($\text{C}=\text{C}$ em 1644 cm^{-1}) e carbono sp^3 ($-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ em 2965 e 2879 cm^{-1}). Todos os espectros de FTIR dos precursores apresentaram ausência de banda de absorção de OH a 3500 cm^{-1} , sugerindo que a reação de esterificação ocorreu nos dois grupos hidroxila presentes no ácido maleico, como mostrado na Figura 5-17.

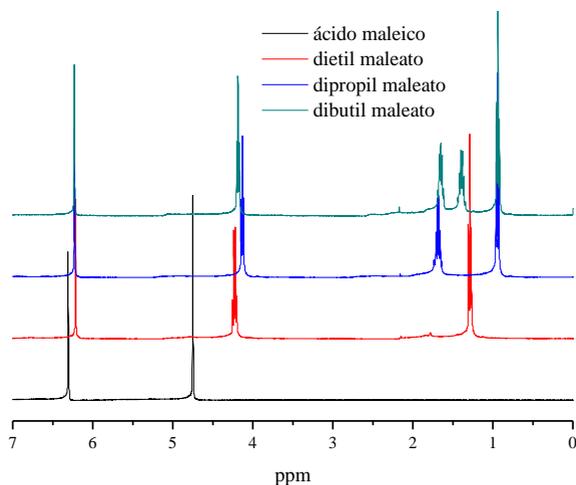
Figura 5-17: Espectros de FTIR dos diésteres de maleato.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

No espectro de $^1\text{H-NMR}$ do dietil maleato (Figura 5-18) observa-se três picos, conforme esperado, devido à simetria da molécula. Um tripleto com deslocamento químico em δ 1,29 ppm, característico do carbono sp^3 ($-\text{CH}_3$), um quadrupletto com deslocamento químico em δ 4,22 ppm, característico de carbono sp^3 ($-\text{CH}_2-$) ligado a um grupo carbonila e um singleto com deslocamento químico em δ 6,22 ppm, característico do carbono sp^2 ($-\text{CH}=\text{CH}-$), ligado a um grupo carbonila.

Figura 5-18: Espectros de $^1\text{H-NMR}$ do ácido maleico e dos diésteres de maleato realizados em CDCl_3 .



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

No espectro de $^1\text{H-NMR}$ do dipropil maleato (Figura 5-18), pode ser observado um tripleto com deslocamento químico em δ 0,94 ppm, característico do carbono sp^3 ($-\text{CH}_3$), um sextupletto com deslocamento químico em δ 1,68 ppm, característico do carbono sp^3 ($-\text{CH}_2-$), um quadrupletto com deslocamento químico em δ 4,13 ppm, característico de carbono sp^3 ($-\text{CH}_2-$) ligado a um grupo carbonila e um singleto com deslocamento químico em δ 6,23 ppm, característico do carbono sp^2 ($-\text{CH}=\text{CH}-$), ligado a um grupo carbonila.

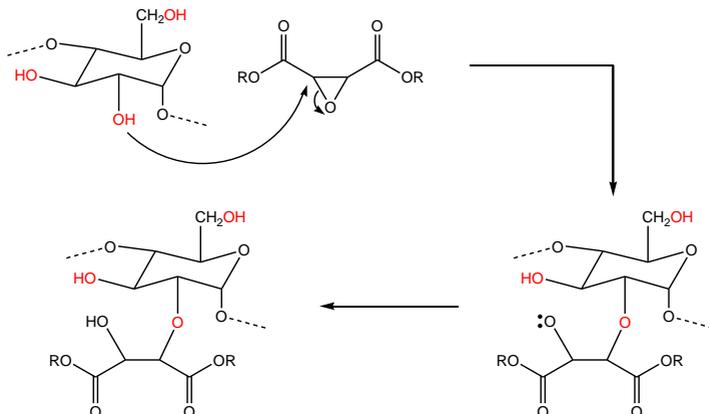
No espectro de $^1\text{H-NMR}$ do dibutil maleato (Figura 5-18), pode ser observado um tripleto com deslocamento químico em δ 0,94 ppm, característico do carbono sp^3 ($-\text{CH}_3$), dois sextupletos com deslocamento químico em δ 1,40 e 1,65 ppm, característico dos carbonos sp^3 ($-\text{CH}_2-$), um quadrupletos com deslocamento químico em δ 4,19 ppm, característico de carbono sp^3 ($-\text{CH}_2-$) ligado a um grupo carbonila e um singleto com deslocamento químico em δ 6,23 ppm, característico do carbono sp^2 ($-\text{CH}=\text{CH}-$), ligado a um grupo carbonila.

As análises de infravermelho e ressonância magnética nuclear mostraram que o método de síntese dos diésteres de maleato é adequado e que os produtos obtidos foram dietil maleato, dipropil maleato e dibutil maleato.

5.3.1.2 Eterificação do amido

A Figura 5-19 apresenta o esquema de reação de eterificação do amido, utilizando diferentes diésteres de maleato. Inicialmente é adicionado o amido de mandioca nativo em um volume de 70 mL de água e adicionado 5 mL de hidróxido de sódio 3 mol L^{-1} para ruptura do grânulo de amido. Após esta etapa a reação segue a partir da formação de um anel epóxido no carbono sp^2 presente no diésteres de maleato pela ação do ácido peracético, que então é adicionado ao meio reacional para a reação de eterificação do amido.

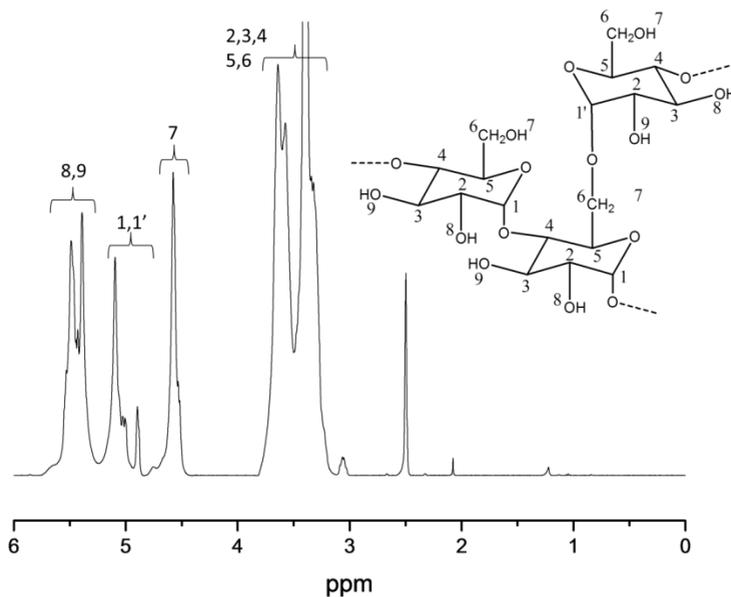
Figura 5-19: Esquema de reação de eterificação do amido com diésteres de maleato.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O espectro de $^1\text{H-NMR}$ do amido de mandioca nativo (amido-puro, Figura 5-20) apresenta um pico em δ 2,5 ppm característico do solvente (DMSO-d_6) e em δ 3,3 ppm característico da água presente no solvente. Os demais picos são característicos do amido. Os hidrogênios numerados de 2 a 6 apresentam o menor deslocamento químico e estão parcialmente mascarados pelo pico referente a água do solvente. Os hidrogênios 1 (ligado ao carbono da ligação glicosídica α 1-4) e 1' (ligado ao carbono da ligação glicosídica α 1-6) são similares e apresentam deslocamento químico em torno de δ 5 ppm. Estes possuem maior deslocamento químico por apresentarem uma vizinhança rodeada de átomos de oxigênio os quais possuem uma grande densidade eletrônica.

Figura 5-20: Espectro de $^1\text{H-NMR}$ e fórmula estrutural do amido de mandioca comercial. Solvente DMSO-d_6 .



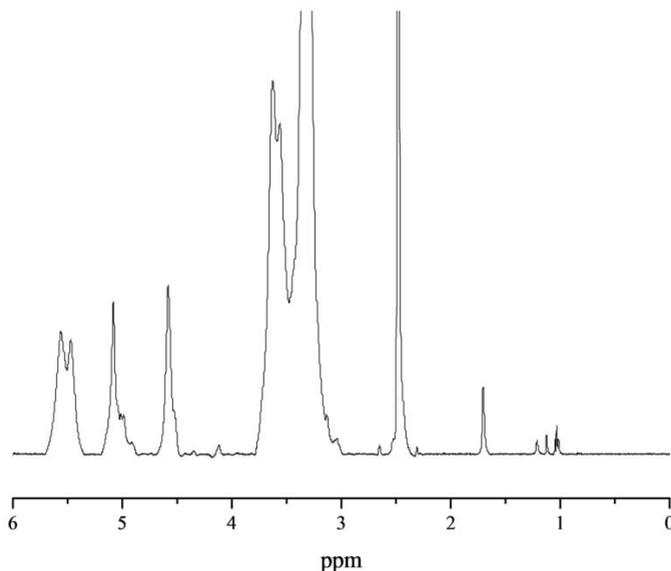
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os hidrogênios referentes as hidroxilas (7, 8 e 9) apresentam deslocamentos químicos diferentes, apesar de estarem ligados a um

oxigênio, isso se dá pela vizinhança ao qual estão submetidos. O hidrogênio 7, por apresentar uma vizinhança com menor densidade eletrônica, apresenta o menor deslocamento químico em δ 4,5 ppm. Os hidrogênios 8 e 9 possuem uma vizinhança similar e com uma maior densidade eletrônica ocasionada pelos átomos de oxigênio das ligações glicosídicas deslocando os picos par δ 5,5 ppm (TIZZOTTI et al., 2011; XIONG et al., 2014; ZHANG et al., 2013).

A Figura 5-21 apresenta o espectro de $^1\text{H-NMR}$ do amido processado (amido-proc), o qual foi submetido ao processo de reação sem a presença do éster. Pode-se observar que o espectro apresenta o mesmo perfil comparado ao amido puro. No amido puro aparecem dois deslocamentos químicos diferentes para os hidrogênios ligados ao carbono alpha a ligação glicosídica e após o processo de reação aparece apenas um pico. Em deslocamentos químicos abaixo de δ 2 ppm alguns picos que no amido puro apareciam com uma intensidade baixa, após o processo, aumentaram de intensidade. Este fenômeno está associado à redução da massa molar do amido, e a quebra das ligações glicosídicas α 1-6 presentes nas moléculas de amilopectina do amido.

Figura 5-21: Espectro de $^1\text{H-NMR}$ do amido processado. Solvente DMSO-d_6 .



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Como apresentado no esquema de reação (Figura 5-19), a substituição ocorreu entre as hidroxilas presentes no amido e o carbono do anel epóxido dos reagentes.

Determinou-se o grau de substituição a partir do decréscimo de intensidade dos picos referentes aos grupos hidroxílicos do amido tomando como referência um pico que não sofre modificação após a reação. Como apresentado Figura 5-20 os picos com deslocamento em torno de δ 5 ppm se referem aos hidrogênios alpha a ligação glicosídica que não sofrem reações. Assim estes foram utilizados para quantificação do grau de substituição. Os demais hidrogênios presentes no amido também não sofrem reações de eterificação, no entanto por apresentarem deslocamento próximo ao deslocamento referente à água presente do solvente, não podem ser utilizados como referência (DE GRAAF et al., 1995; WOKADALA; EMMAMBUX; RAY, 2014).

Avaliando os valores das integrais dos picos referentes aos grupos hidroxílicos e ao hidrogênio alpha glicosídico (Tabela 12) pode-se verificar que o processamento apresenta reações nas hidroxilas do amido.

Tabela 12: Valores de integração dos picos obtidos a partir dos dados de $^1\text{H-NMR}$.

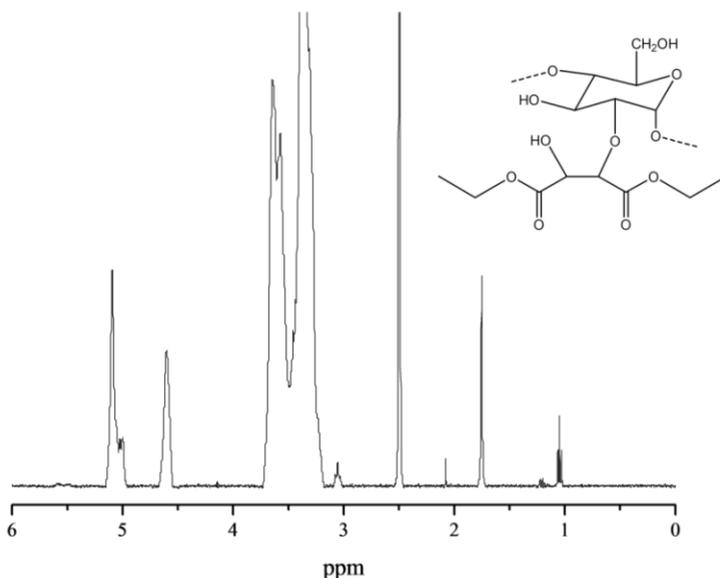
Amostra	OH ^{4,6}	Integrais dos picos		Grau de substituição
		(H alpha) ^{4,9 e 5,1}	OH ^{5,4 e 5,5}	
Amido-puro	1,0	1,0	1,9	0,0
Amido-proc	1,0	1,0	1,9	0,0
Amido-dietil maleato	0,6	1,0	0,0	2,3
Amido-dipropil maleato	0,8	1,0	1,2	0,9
Amido-dibutil maleato	0,8	1,0	0,1	2,0

Nota: Os valores sobrescritos representam o deslocamento químico dos grupos.
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Figura 5-22 apresenta o espectro de $^1\text{H-NMR}$ do amido modificado com dietil maleato (amido-dietil). Pode-se observar um

triplete em deslocamento químico de δ 1,1 ppm característicos do grupos CH_3 presente no dietil maleato, indicativo de reação. Os picos referentes aos grupos hidroxílicos δ 5,4 e 5,5 ppm não foram detectados e o pico δ 4,6 ppm apresentou uma redução em relação aos picos base dos hidrogênios alpha glicosídicos, indicado a reação de eterificação e o favorecimento à substituição nas hidroxilas ligadas diretamente ao anel com relação as hidroxilas ligadas ao grupo CH_2 . O grau de substituição médio de eterificação do dietil maleato no amido foi de 2,3 enxertos as hidroxilas a cada unidade de repetição.

Figura 5-22: Espectro de $^1\text{H-NMR}$ do amido enxertado com dietil maleato. Solvente DMSO-d_6 .

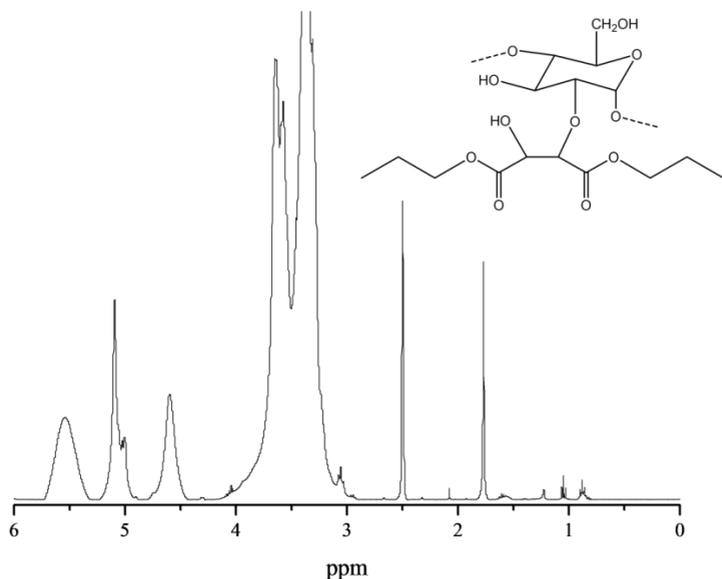


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Figura 5-23 apresenta o espectro de $^1\text{H-NMR}$ do amido modificado com dipropil maleato (amido-dipropil). Pode-se observar um triplete com deslocamento químico em δ 0,94 ppm, característico do carbono sp^3 ($-\text{CH}_3$), um sextupeto com deslocamento químico em δ 1,1 ppm, característico do carbono sp^3 ($-\text{CH}_2-$) e um quadrupeto com deslocamento químico em δ 4,13 ppm, característico de carbono sp^3 ($-$

CH₂-) ligado a um grupo carbonila, indicativo de reação. Os picos referentes aos grupos hidroxílicos δ 4,6, 5,4 e 5,5 ppm apresentaram uma redução em relação aos picos base dos hidrogênios alfa glicosídicos, indicando o favorecimento da substituição as hidroxilas ligadas ao anel. No entanto observou-se que o grau de substituição foi 0,9 (Tabela 12), menor do que a modificação com dietil maleato de 2,3, indicando um desfavorecimento para a reação de eterificação do dipropil maleato.

Figura 5-23: Espectro de ¹H-NMR do amido enxertado com dipropil maleato. Solvente DMSO-d₆.



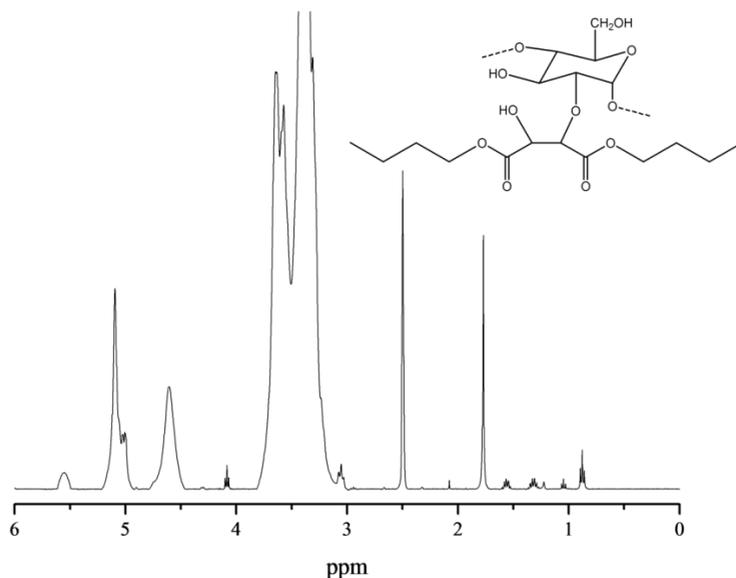
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Figura 5-24 apresenta o espectro de ¹H-NMR do amido modificado com dibutil maleato (amido-dibutil). Observou-se um tripleto com deslocamento químico em δ 0,94 ppm, característico do carbono sp³ (-CH₃), dois sextupletos com deslocamento químico em δ 1,3 e δ 1,6 ppm, característico dos carbonos sp³ (-CH₂-) e um quadrupletos com deslocamento químico em δ 4,2 ppm, característico de carbono sp³ (-CH₂-) ligado a um grupo carbonila, indicativo da reação. Assim como

para o dietil e o dipropil maleto ocorreu o favorecimento da substituição nas hidroxilas ligadas ao anel. O grau de substituição foi de 2,0, valor próximo ao valor obtido para o dietil maleato.

Os dados de $^1\text{H-NMR}$ mostraram que as reações de eterificação são eficazes e que são direcionadas as hidroxilas ligadas diretamente ao anel glicosídico. Estericamente seria esperado que a reação fosse favorecida para reagir com a hidroxila ligada ao CH_2 , contudo as hidroxilas ligadas diretamente ao anel podem estabilizar a densidade eletrônica negativa com maior eficiência, pela conjugação eletrônica, fazendo com que sejam nucleófilos mais reativos comparados aos nucleófilos ligados ao CH_2 .

Figura 5-24: Espectro de $^1\text{H-NMR}$ do amido enxertado com dibutil maleato. Solvente DMSO-d_6 .

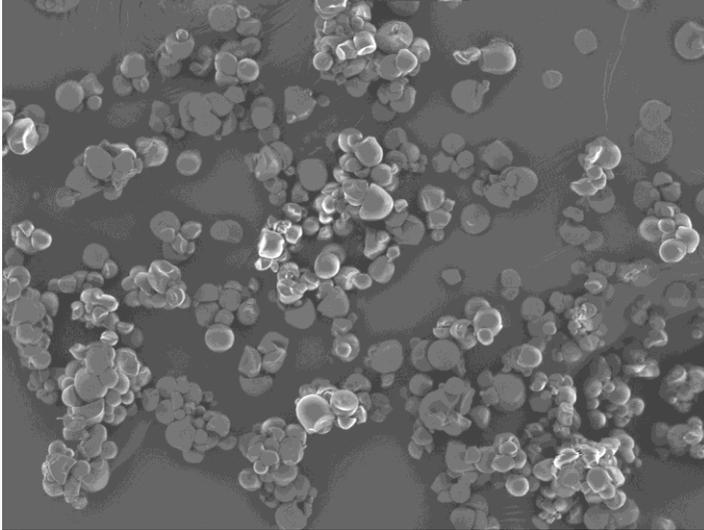


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os dados de grau de substituição indicaram que a reação de eterificação no amido é eficiente frente ao anel epóxido presente nos reagentes, e que o dietil maleato e o dibutil maleato apresentam um favorecimento na reação de enxerto em relação ao dipropil maleato

A Figura 5-25 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura do amido nativo (parâmetros de análise: tensão de 5 kV e aumento de 500 vezes). O amido nativo apresenta forma granular semicristalina com formato oval do grânulo e tamanho entre 5 e 15 μm (ZHU, 2015).

Figura 5-25: Imagens de microscopia eletrônica de grânulos de amido nativo.

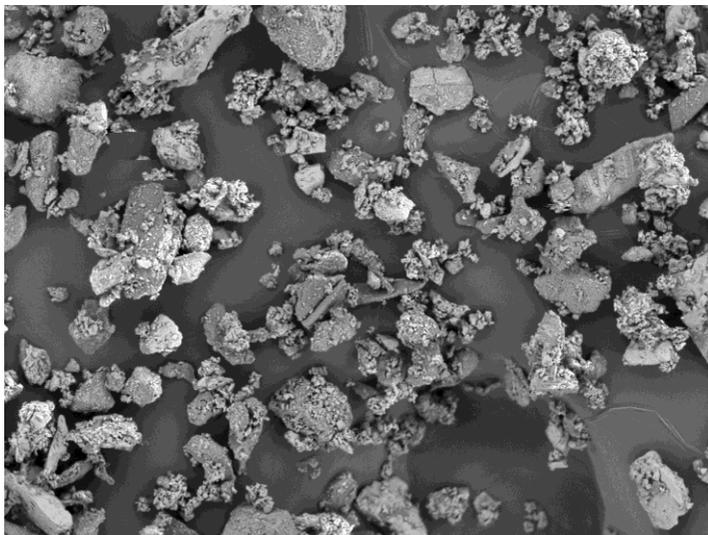


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Após o enxerto o amido mostrou mudanças tanto na forma quanto na morfologia das amostras. Estas mudanças não estão relacionadas com o enxerto, mas sim com o processo de síntese que o amido é submetido. O grânulo de amido é rompido e, após o processo de purificação, é recristalizado mudando assim a morfologia do produto quando comparado ao amido nativo.

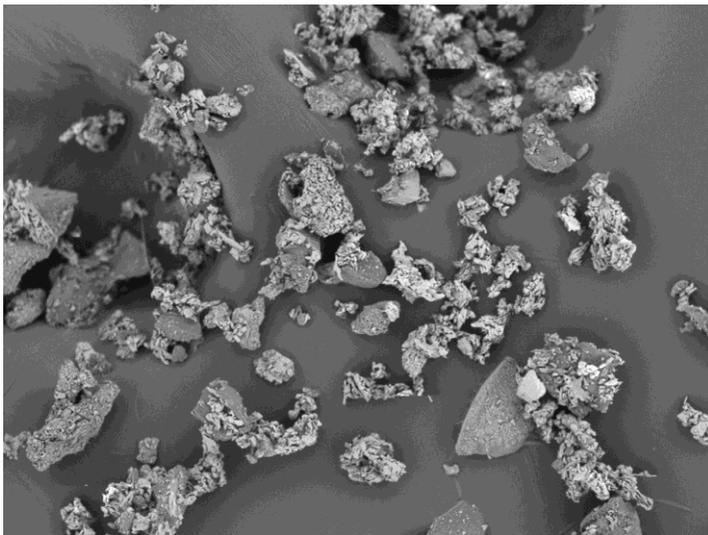
A morfologia do amido dietil maleato (Figura 5-26), amido dipropil maleato (Figura 5-27) e amido dibutil maleato (Figura 5-28) após o enxerto apresenta uma maior rugosidade e forma irregular comparado ao amido nativo (parâmetros de análise: tensão de 5 kV e aumento de 500 vezes). Estas mudanças podem estar relacionadas a redução das interações intra e intermoleculares das cadeias poliméricas de amido, influenciando também no grau de cristalinidade das amostras (CHAUHAN et al., 2015)

Figura 5-26: Imagens de microscopia eletrônica de grânulos de amido dietil maleato.



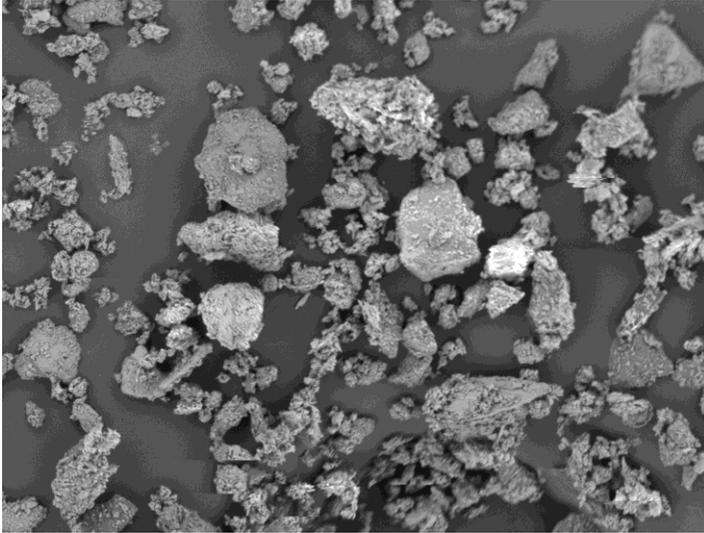
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 5-27: Imagens de microscopia eletrônica de grânulos de amido dipropil maleato.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 5-28: Imagens de microscopia eletrônica de grânulos de amido dibutil maleato.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Figura 5-29 apresenta os difratogramas do amido nativo e dos diferentes amidos modificados.

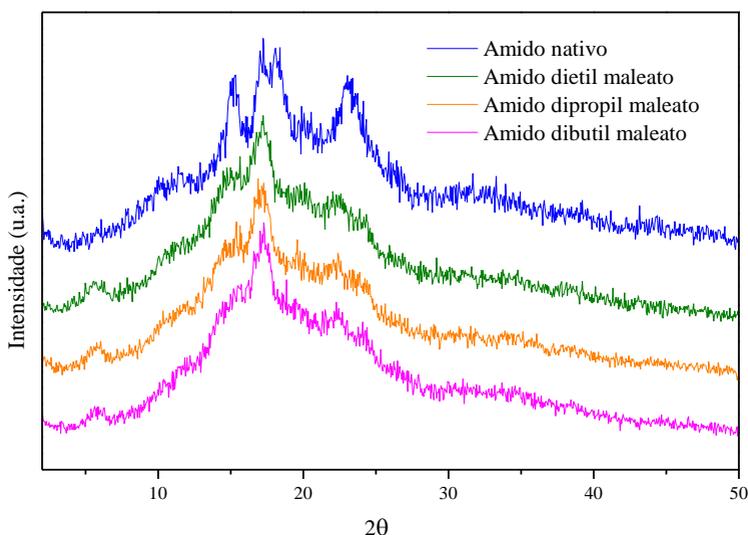
O índice de cristalinidade do amido de mandioca (36%) está de acordo valores reportados por outros autores utilizando o mesmo método de quantificação (GARRIDO et al., 2012). O difratograma de amido nativo mostrou difrações intensas de 2θ em $15,2^\circ$, $17,2^\circ$, $18,2^\circ$ e $23,0^\circ$, e picos não resolvidos menos intensos foram observados em $11,4^\circ$, $19,9^\circ$, $26,2^\circ$ e $31,5^\circ$. As difrações estavam de acordo com outros autores, sugerindo que a estrutura cristalina do amido é do tipo B, composta por unidade básica de cadeias empacotadas em um arranjo hexagonal, cuja unidade celular possui duas duplas hélices no sentido anti-horário, alinhadas e arrançadas em paralelo (OLIVEIRA, 2011).

O desaparecimento dos picos de cristalinidade em 15° e 18° e a redução do pico a 22° indica a redução da cristalinidade do amido após o processo de enxerto, o que implica na ruptura das ligações hidrogênio do amido. Após a reação de eterificação, as amostras mostraram uma redução no grau de cristalinidade, o que corrobora com a redução da variação de entalpia de fusão, obtida por DSC. O enxerto de dietil maleato, dipropil maleato e dibutil maleato ao amido pode ter alterado a

orientação das macromoléculas de amido durante o processo de retrogradação (restabelecimento das ligações de hidrogênio).

As amostras de amido modificado apresentaram um novo pico de difração a 6° e um deslocamento no pico de 23° para 21° , o que implica que estruturas cristalinas foram alteradas nos éteres de amido modificados, influenciadas pelo enxerto dos diésteres de maleato.

Figura 5-29: Difratoograma de raios-X do amido nativo, amido dietil maleato, amido dipropil maleato e amido dibutil maleato.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Tabela 13 apresenta os valores de variação de entalpia de fusão (ΔH_m) obtidos por DSC das amostras de amido nativo e dos diferentes amidos modificados.

A variação de entalpia de fusão, relacionada à energia necessária para a ruptura da estrutura cristalina residual do amido, sofreu redução significativa após o enxerto dos precursores (Tabela 13). Essa redução não teve influência significativa com a mudança no grupo enxertado, mas mostrou uma tendência com o aumento da cadeia carbônica do grupo enxertado.

Tabela 13: Variação de entalpia de fusão, massa molar e índice de cristalização do amido nativo e amido enxertado.

Amostra	ΔH_m (J.g ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	CI (%)
Amido nativo	31	$1,0 \times 10^8$	36
Amido dietil maleato	16	$1,2 \times 10^6$	30
Amido dipropil maleato	21	$1,0 \times 10^6$	28
Amido dibutil maleato	20	$4,2 \times 10^6$	29

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A mudança na variação de entalpia de fusão ocorreu devido à ruptura das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares do amido. A variação de entalpia de fusão está relacionada à cristalinidade do amido, e quanto menor grau de cristalinidade, menor será a variação de entalpia de fusão. Isso corrobora com a proposta de que uma reação de substituição diminua as interações entre o grupo hidroxila da unidade repetida de amido, diminuindo assim a cristalinidade residual do amido nativo e conseqüentemente a variação de entalpia de fusão.

A Tabela 14 apresenta os dados do ângulo de contato das amostras de amido modificado obtidas com solvente polar (água) e um solvente apolar (diiodometano).

Tabela 14: Ângulo de contato das amostras de amido enxertado.

Amostra	Água (°)	Diiodometano (°)
Amido dietil maleato	$31,8 \pm 0,1$	$23,8 \pm 0,2$
Amido dipropil maleato	$30,0 \pm 0,1$	$29,3 \pm 0,2$
Amido dibutil maleato	$32,1 \pm 0,2$	$25,1 \pm 0,1$

Nota: Média \pm erro padrão.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os ângulos de contato para o solvente apolar apresentaram valores menores comparados com os ângulos de contato obtidos para o solvente polar, indicando um caráter hidrofóbico maior para as amostras de amido modificado. A maior afinidade do solvente apolar (diiodometano) na amostra em comparação com o solvente polar (água)

é interpretada por um menor ângulo de contato entre o líquido e a superfície da amostra. Os dados do ângulo de contato corroboraram com os dados de raios-x e calorimetria diferencial de varredura, indicando que a modificação do amido promoveu um caráter apolar para as amostras.

A massa molar do amido nativo a partir das análises de SLS apresentou valores na ordem de $1,0 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}$ (Tabela 13). Estes valores foram próximos dos valores obtidos na literatura para o amido de mandioca e outras fontes obtidas por análise de cromatografia em permeação em gel (ISRAKARN; NA NAKORNPANOM; HONGSPRABHAS, 2014; KOWITTAYA; LUMDUBWONG, 2014; MIAO et al., 2015). As análises foram realizadas utilizando DMSO como solvente para diminuir o efeito de formação de agregação estudado por Kowittaya; Lumdubwong, (2014), onde as amostras analisadas com DMSO apresentaram uma melhor dispersão das macromoléculas de amido em comparação com a solução de amido em água.

As amostras de amido enxertado mostraram uma redução de 100 vezes na massa molar, independentemente do grupo enxertado. De acordo com Misman; Azura; Hamid, (2015) a redução da massa molar do amido está relacionada à reação de despolimerização causada pelo tratamento básico utilizado na síntese.

5.3.1.3 Conclusões preliminares

As reações de eterificação do amido a partir de derivados de ácido maleico apresentaram alto grau de substituição, com uma média de duas substituições por unidade de repetição. Dos três grupos hidroxila reativos presentes na unidade de repetição de amido, observou-se que as hidroxilas ligadas diretamente ao anel glicosídico foram preferencialmente substituídas, pois o anel glicosídico estabiliza o intermediário de reação, permitindo assim o ataque aos derivados de ácido maleico.

O enxerto dos derivados de ácido maleico ao amido de mandioca interferiram nas interações intra e intermoleculares, diminuindo assim a variação de entalpia de fusão do amido modificado. A modificação reduziu o grau de cristalinidade e modificou parâmetros cristalinos em comparação com amido nativo.

As superfícies das amostras de amido enxertadas tiveram uma forma irregular com maior rugosidade e uma maior hidrofobicidade resultante do enxerto. A massa molar do amido foi reduzida pelo

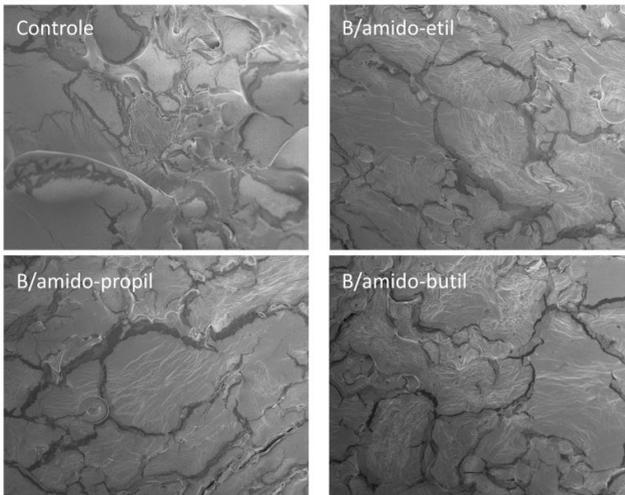
método de síntese selecionado, em que o amido sofre hidrólise básica na presença de hidróxido de sódio. Esta hidrólise reduziu a massa molar do amido cerca de cem vezes.

A modificação do amido adicionou um caráter hidrofóbico e, assim, ampliou o uso e potencialidade. O amido modificado pode ser usado como compatibilizante em blendas de polímeros com polímeros hidrofóbicos para a produção de placas e filmes para embalagens biodegradáveis e bioativas na indústria de alimentos e no encapsulamento de substâncias naturais ou drogas hidrofóbicas, entre outros produtos.

5.3.2 Blendas de TPS/PLA com amido modificado

As micrografias das superfícies fraturadas das blendas de TPS/PLA da blenda controle (amido puro), e das blendas com amido modificado (B/amido-etil contendo 50 % de amido dietil maleato, B/amido-propil contendo 50 % de amido dipropil maleato e B/amido-butil contendo 50 % de amido dibuil maleato), estão apresentadas na Figura 5-30 (parâmetros de análise: tensão de 5 kV e aumento de 650 vezes). Em todas as amostras estudadas ocorreu a formação do amido termoplástico sem grânulos de amido nativo.

Figura 5-30: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fraturas das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.



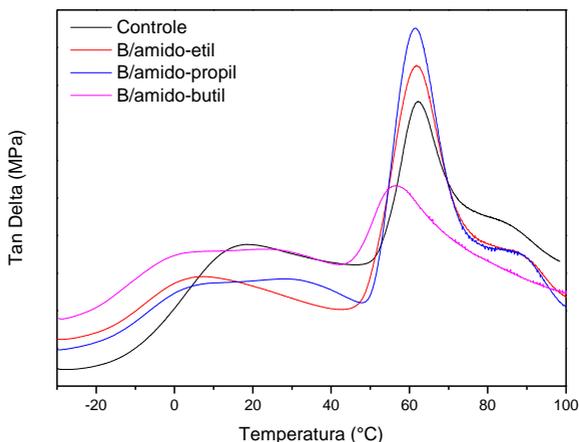
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

As blendas contendo amido modificado apresentaram morfologia semelhante à blenda controle (que contém apenas amido puro), com domínios de PLA dispersos na matriz de TPS.

As temperaturas de transição vítrea das blendas de TPS/PLA estão apresentadas na Figura 5-31. O enxerto de dietil maleato à cadeia macromolecular do amido reduziu a temperatura de transição vítrea da matriz de TPS para 6 °C (Tabela 15).

As blendas contendo amido modificado com dipropil maleato e dibutil maleato apresentaram duas temperaturas de transição vítrea na região característica do TPS (Tabela 15). Esse comportamento sugere duas populações de amido, o amido enxertado e o amido puro plastificados com glicerol. Essa diferença está relacionada às interações intermolecular das macromoléculas enxertadas com dipropil maleato e dibutil maleato, inibindo as interações intermoleculares entre as macromoléculas de amido, deslocando assim a T_g .

Figura 5-31: Curvas de TanDelta *versus* temperaturas das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A T_g da fração PLA não sofreu alteração nas blendas B/amido-etil e B/amido-propil comparado a blenda controle. A blenda B/amido-butil apresentou T_g distinta a da blenda controle com deslocamento para

menor temperatura e redução na intensidade. Esse comportamento foi interpretado pela interação das cadeias de PLA com os enxertos presentes no amido dibutil maleato.

Tabela 15: Temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização a frio (T_c) das fazes TPS e PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.

Amostra	TPS	TPS _{mod}	PLA	
	T_g (°C)		T_g (°C)	T_c (°C)
Controle	18	---	62	87
B/GMP-1	6	---	62	87
B/GMP-2	7	29	62	87
B/GMP-3	2	27	55	---

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Figura 5-32 apresenta as curvas de tensão *versus* deformação para as blendas de TPS/PLA. Os valores de módulo de Young, tensão na ruptura e porcentagem de deformação estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Porcentagem de deformação na ruptura, Módulo de Young e Tensão na ruptura das amostras de TPS/PLA obtidos a partir dos ensaios de tensão *versus* deformação. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.

Amostra	Deformação (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)
Controle	12 ± 4 ^a	150 ± 7 ^a	3,9 ± 0,4 ^a
B/amido-etil	21 ± 2 ^b	90 ± 6 ^b	3,1 ± 0,1 ^a
B/amido-propil	19 ± 3 ^b	101 ± 3 ^b	3,4 ± 0,1 ^a
B/amido-butil	18 ± 3 ^b	59 ± 10 ^c	1,6 ± 0,1 ^b

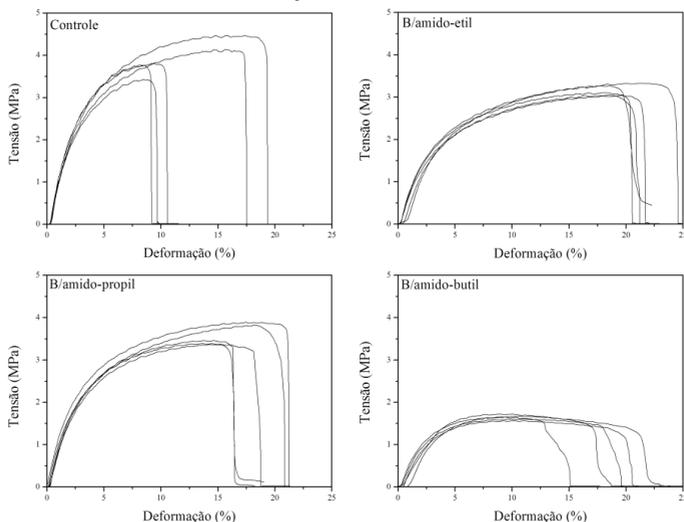
Nota: Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O enxerto dos diésteres de maleato à cadeia macromolecular de amido apresentou aumento na porcentagem de deformação na ruptura e redução no módulo de Young, tendo destaque para a blenda B/amido-

butil que diminuiu em um terço o módulo de Young e a tensão na ruptura comparada à blenda controle. Resultados similares foram obtidos por Canché-Escamila et al. (2011) que estudaram o enxerto de poli(metacrilato de metila) ao TPS.

Figura 5-32: Curvas de tensão *versus* deformação das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O aumento na flexibilidade das blendas $\text{TPS}_{\text{mod}}/\text{PLA}$ pode estar relacionado também a redução na massa molar do amido modificado, que foi observado por Zhang et al. (2013) que adicionou amido oxidado em blendas com TPS.

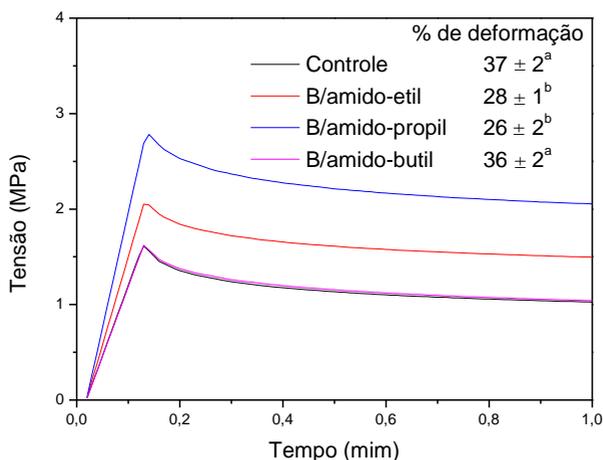
Os parâmetros obtidos a partir das curvas de tensão *versus* deformação para as blendas com amido modificado indicam um aumento na mobilidade das blendas, devido à menor interação intermolecular no amido modificado causado pelo enxerto dos diésteres de maleato. O aumento de mobilidade acentuado na blenda B/amido-butil é devido ao efeito estérico mais acentuado inibindo as interações intermoleculares de hidrogênio entre as macromoléculas de amido. O aumento na mobilidade das cadeias foi interpretado pela redução da temperatura de transição vítrea do TPS.

A Figura 5-33 apresenta os valores médios das curvas obtidas nos testes de relaxação para as blendas de TPS/PLA. As curvas de relaxação mostram comportamento viscoelástico caracterizado pelo decaimento da tensão em função do tempo, atingindo um valor assintótico. O modelo de Maxwell generalizado foi ajustado satisfatoriamente aos valores experimentais com coeficiente de determinações acima de 0,99 e resíduos aleatórios em torno de zero. Os parâmetros do modelo ajustado são mostrados na Tabela 17.

As blendas B/amido-etil e B/amido-propil apresentaram uma redução significativa na porcentagem de relaxação comparada com a blenda controle, a amostra B/amido-butil não apresentou diferença significativa.

Os parâmetros de módulos elásticos e módulos viscosos ajustados pelo modelo de Maxwell, a partir dos ensaios de relaxação, não apresentaram diferença significativa para as blendas B/amido-etil e B/amido-butil.

Figura 5-33: Curvas de relaxação das amostras de TPS/PLA e porcentagem de relaxação. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.



Nota: Média \pm erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Tabela 17: Parâmetros visco elásticos ajustados a partir do modelo de Maxwell generalizado das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.

Amostra	E_1 (MPa)	η_1 (MPa s ⁻¹)	E_2 (MPa)	η_2 (MPa s ⁻¹)	E_{eq} (MPa)
Controle	40 ± 2 ^a	1047 ± 104 ^a	25 ± 2 ^a	72 ± 7 ^a	95 ± 4 ^a
B/amido-etil	40 ± 3 ^a	1104 ± 82 ^a	24 ± 2 ^a	80 ± 13 ^{ab}	140 ± 11 ^b
B/amido-propil	53 ± 2 ^b	1514 ± 79 ^b	30 ± 4 ^a	107 ± 16 ^b	195 ± 9 ^c
B/amido-butil	40 ± 7 ^a	1044 ± 198 ^a	26 ± 4 ^a	72 ± 12 ^a	103 ± 9 ^a

Nota: O coeficiente de determinação (R^2) foi maior que 0,99. Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

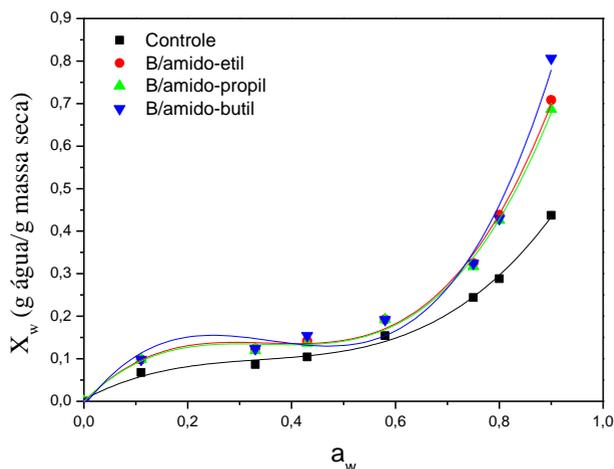
A Figura 5-34 apresenta as isotermas de sorção de umidade para as blendas TPS/PLA, onde as linhas contínuas correspondem ao ajuste do modelo GAB. O modelo foi ajustado satisfatoriamente aos valores experimentais com coeficiente de determinações acima de 0,99 e resíduos aleatórios em torno de zero. Os valores para cada parâmetro do modelo GAB (m_0 , k e C) são apresentados na Tabela 18. Os valores de m_0 mostram diferenças significativas para as blendas com amido enxertado. As blendas B/amido-etil, B/amido-propil e B/amido-butil não apresentaram diferença estatística entre si, no entanto apresentaram um aumento do teor de umidade na monocamada comparado à amostra controle.

O parâmetro K , associado ao calor de adsorção na multicamada indica a força de interação entre o filme e o vapor de água além da monocamada (TIMMERMANN, 2003). As blendas contendo amido enxertado apresentaram um valor maior comparado a blenda controle, indicando que há uma maior interação da blenda com água além da monocamada.

Os resultados dos parâmetros K e m_0 indicaram que na blenda contendo amido enxertado com os diferentes diésteres de maleato apresentaram maior sorção de vapor de água comparado a blenda controle. Com o enxerto esperava-se uma redução da hidrofobicidade das blendas, mas no entanto houve uma maior interação que pode estar associado a maior disponibilidade de glicerol para interagir com o vapor de água, uma vez que o glicerol não atua como um bom plastificante para o amido modificado, estando livre para interações com a amido nativo e o vapor de água. Outra hipótese é que após o enxerto, e

consequentemente a redução da cristalinidade, ocorre a abertura da dupla hélice do amido permitindo assim a interação do vapor de água com as hidroxilas remanescentes no amido modificado.

Figura 5-34: Ajuste ao modelo de GAB dos dados de isotermas de sorção de umidade das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Tabela 18: Média e desvio padrão das constantes K, C e m_0 do ajuste do modelo de GAB aos dados de isotermas de sorção de umidade das amostras de TPS/PLA. Blenda controle e blendas com adição de amido modificado.

Amostra	Média		
	K	C	m_0 (g água . g massa seca ⁻¹)
Controle	0,926 ± 0,010 ^a	24 ± 6 ^{ab}	0,074 ± 0,003 ^a
B/amido-etil	0,968 ± 0,003 ^b	74 ± 40 ^{ab}	0,092 ± 0,001 ^b
B/amido-propil	0,967 ± 0,003 ^b	74 ± 6 ^{ab}	0,090 ± 0,001 ^b
B/amido-butil	0,993 ± 0,007 ^c	98 ± 53 ^b	0,086 ± 0,005 ^b

Nota: Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

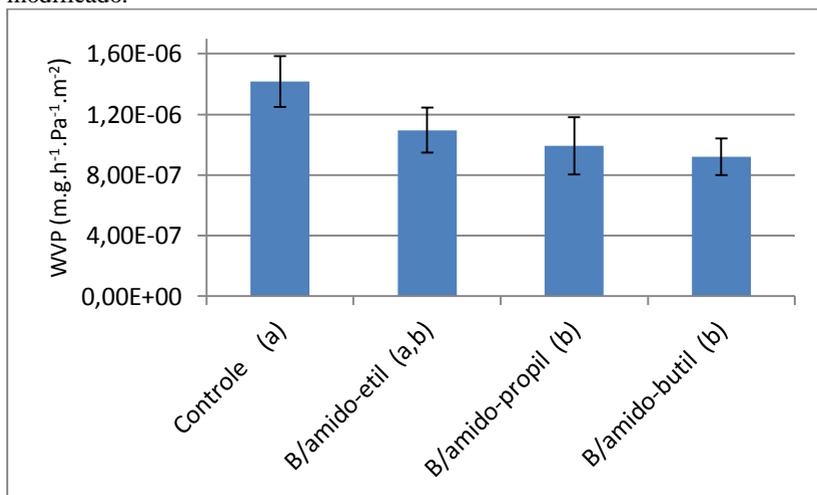
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os valores para o parâmetro C, associados ao calor de sorção da monocamada, não tiveram um ajuste significativo nas isotermas de sorção, impossibilitando a discussão dos resultados.

Os resultados para a permeabilidade ao vapor de água (WVP) das blendas de TPS/PLA determinadas gravimetricamente são apresentados na Figura 5-35. A magnitude dos valores está de acordo com os dados obtidos por MÜLLER; PIRES; YAMASHITA (2012) que estudaram blendas de TPS/PLA com diferentes composições de PLA e plastificantes.

O enxerto dos diferentes diésteres de maleato influenciaram na redução da permeabilidade ao vapor de água em todas as blendas estudadas comparadas a blanda controle.

Figura 5-35: Gráfico de barra dos valores de permeabilidade ao vapor d'água das amostras de TPS/PLA. Blanda controle e blendas com adição de amido modificado.



Nota: Média \pm erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A permeabilidade ao vapor de água é dependente de fatores como o caminho percorrido pelas moléculas de água nas amostras e o gradiente de concentração na superfície de permeação. Levando em conta o gradiente de concentração na superfície de permeação, a partir

dos dados de isotermas de sorção de umidade, as amostras deveriam apresentar uma maior permeabilidade ao vapor de água, pois possuem um maior concentração de umidade tanto na monocamada como nas multicamadas. No entanto ocorreu uma redução de permeação ao vapor de água, que deve estar associado à difusão de vapor de água no interior do filme.

A redução da permeabilidade ao vapor de água deve estar relacionada à maior compactação da blenda inibindo a difusão dos vapores de água na interior do filme. Essa compactação pode estar associada à interação entre os grupos enxertados e os domínios de PLA nas blends.

6 CONCLUSÕES

A substituição do plastificante glicerol por GMS e GMP (derivados do glicerol) apresentaram resultados satisfatório com relação à compatibilização entre a matriz de TPS e os domínios de PLA dependendo da proporção utilizada. O GMS não promoveu a ruptura completa dos grânulos de amido nativo indicando um desfavorecimento na plasticidade do amido nas concentrações estudadas. O GMP plastificou completamente o amido em todas as concentrações estudadas, e na concentração de 14 % apresentou melhor dispersão dos domínios de PLA comparado as demais blendas estudadas.

A utilização de GMS e GMP tornou as blendas de TPS/PLA mais rígidas e frágeis indicando que a substituição de uma hidroxila presente no glicerol diminui o poder plastificante na matriz de TPS indiferente do grupo substituinte comparado a blenda controle que possui apenas glicerol como plastificante.

A adição de GMS e GMP em todas as proporções estudadas alterou a adsorção de água e diminuiu a permeabilidade ao vapor comparado a blenda controle, aumentando a barreira de permeação ao vapor de água.

Dentre as composições estudadas destaca-se a blenda B/GMP-2 que conciliou uma boa plasticidade da matriz de TPS, interação interfacial da matriz com os domínios de PLA, diminuindo a adsorção de água e a permeabilidade ao vapor de água, associando parâmetros importantes para aplicação como bandejas para condicionamento de alimentos.

O enxerto de ésteres derivados do ácido maleico a cadeia macromolecular do amido por reação de eterificação apresentou resultados satisfatório com um alto grau de substituição. O enxerto reduziu a massa molar e diminuiu o caráter hidrofílico em todas as modificações estudadas comparadas ao amido nativo.

No entanto, as blendas TPS/PLA apenas com amido modificado não apresentaram características reológicas necessárias para formação do TPS utilizando o glicerol como plastificante, tendo assim que utilizar uma formulação contendo amido não modificado. O fato de as blendas apresentarem porção de amido não modificado fez com que os domínios de PLA continuassem segregados da matriz de TPS.

Pode-se observar, a partir das análises de Tg, a presença de dois tipos distintos de TPS, o TPS proveniente do amido nativo e o TPS do amido enxertado.

A adição de amido enxertado com dietil maleato, dipropil maleato e dibutil maleato nas blendas de TPS/PLA tornou as blendas menos frágeis e mais flexíveis, diminuindo também a permeabilidade ao vapor de água.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As amostras de amido enxertado neste trabalho não foram plastificadas com o glicerol, o que impossibilitou a formação de blendas apenas com amido modificado. Desta forma, sugere-se para trabalhos futuros a utilização de plastificante com amido modificado, para obtenção de TPS_{mod}.

A partir da formação deste TPS_{mod} sem glicerol, avaliar as propriedades físico-químicas e posterior obtenção e caracterização das blendas TPS_{mod}/PLA.

REFERÊNCIAS

- AKRAMI, Marzieh et al. A New Approach in Compatibilization of the Poly (Lactic Acid)/Thermoplastic Starch (PLA/TPS) Blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 144, p. 254-262, 2016.
- MARCHETTI, Alfredo A. et al. Biodegradation of potential diesel oxygenate additives: dibutyl maleate (DBM), and tripropylene glycol methyl ether (TGME). **Chemosphere**, v. 52, p. 861–868, 2003.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Terminology Relating to Plastics ASTM-D883-00**, 2000. p. 15.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials ASTM-E96**, 2002. Seção July 2000, p. 1–10.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting ASTM-D882-02**, 2002. p. 1–10.
- ASHOKKUMAR, Muthupandian. Applications of ultrasound in food and bioprocessing. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 25, p. 17–23, 2015.
- AURAS, Rafael et al. **Poly (lactic acid)**. First ed. New Jersey: Wiley, 2010.
- AZIZI, M. H.; RAO, G. V. Effect of surfactant in pasting characteristics of various starches. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 4, p. 739–743, 2005.
- BAO, Lei et al. Enhancement of the CO₂-philicity of poly(vinyl ester)s by end-group modification with branched chains. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 127, n. March, p. 129–136, 2017.
- BATTEGAZZORE, Daniele et al. Isosorbide, a green plasticizer for thermoplastic starch that does not retrograde. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, p. 78–84, 2015.
- CANCHÉ-ESCAMILLA, G. et al. Mechanical properties and biodegradation of thermoplastic starches obtained from grafted starches with acrylics. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1501–1508, 2011.
- CASTRO-AGUIRRE, E. et al. Poly(lactic acid)-Mass production,

processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 2016.

CERCLÉ, Claire; SARAZIN, Pierre; FAVIS, Basil D. High performance polyethylene/thermoplastic starch blends through controlled emulsification phenomena. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 138–148, 2013.

CHAUHAN, Kalpana et al. A green and highly efficient sulfur functionalization of starch. **RSC Adv.**, v. 5, n. 64, p. 51762–51772, 2015.

CHOI, Soowhan; FRANK, Walter; RITTER, Helmut. Novel polymerization of diethyl fumarate and maleate in aqueous media via cyclodextrin-complexes. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, n. 1, p. 149–156, 2006.

CLASEN, Samuel Hammes; MÜLLER, Carmen Maria de Oliveira; PIRES, Alfredo Tibúrcio Nunes. Maleic Anhydride as a Compatibilizer and Plasticizer in TPS/PLA Blends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Brazil, v. 26, n. 8, p. 1583–1590, 2015.

COLES, Richard; KIRWAN, Mark. **Food and Beverage Packaging Technology**. Second ed., New Delhi, Blackwell, 2011.

CORRADINI, Elisângela et al. **Amido Termoplástico Embrapa** São Carlos, Brasil, 2007.

DE GRAAF, R. A. et al. Quantitative Analysis of Chemically Modified Starches by ¹H-NMR Spectroscopy. **starch/Stärke**, v. 47, n. 469–475, 1995.

DORGAN, John R.; LEHERMEIER, Hans; MANG, Michael. Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly (Lactic Acid)s. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2000.

ELEKEIROZ. **Anidrido Maleico**. .

ERYTHROPEL, Hanno C. et al. Designing greener plasticizers: Effects of alkyl chain length and branching on the biodegradation of maleate based plasticizers. **Chemosphere**, v. 134, p. 106–112, 2015.

FINK, Johannes Karl. Grafting. In: **Reactive Polymers Fundamentals and Applications**. Second ed. p. 425–452.

GARCIA, M. C. et al. Structural characterization of complexes prepared with glycerol monoestearate and maize starches with different amylose contents. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 371–379, 2016.

GARCIA, Marina Costa. **Caracterização físico-química e estrutural de complexos amido- monoestearato de glicerol em amidos de cereais e a influência da β -ciclodextrina**. 2013. Universidade Estadual Paulista, 2013.

GARCIA, Marina Costa; FRANCO, Célia Maria Landi. Effect of glycerol monostearate on the gelatinization behavior of maize starches with different amylose contents. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 1–2, p. 107–116, 2015.

GARCÍA, N. L. et al. Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 2021–2026, 2012.

GARLOTTA, Donald. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2002.

GARRIDO, Lúcia Helena et al. Physicochemical properties of cassava starch oxidized by sodium hypochlorite. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 10, p. 2640–2647, 2012.

GRUBER, Patrick; O'BRIEN, Micheal. Poly lactides “NatureWorks® PLA”. **Biopolymers Online**, p. 235–239, 2005.

HAN, Jung. **Innovations in Food Packaging**. [s.l.] : Elsevier Science & Technology Books, 2005.

HOURSTON, D. J. et al. Toughened thermoplastics : 1 . The synthesis and use of maleate-modified poly (butylene terephthalate) in polyester / rubber blends. v. 32, p. 1140–1145, 1991.

HUNEAULT, A.Michel; LI, Hongbo. Preparation and Properties of Rxtruded Thermoplastic starch/Polymers blends. **Journal of Applied Physics**, v. 126, p. E96–E108, 2012.

HUNEAULT, Michel A.; LI, Hongbo. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. **Polymer**, v. 48, n. 1, p. 270–280, 2007.

ISRAKARN, Kamolwan; NA NAKORNPANOM, Nantarat; HONGSPRABHAS, Parichat. Physicochemical properties of starches and

proteins in alkali-treated mungbean and cassava starch granules. **Carbohydrate Polymers**, v. 105, n. 1, p. 34–40, 2014.

JAMSHIDIAN, Majid et al. Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 5, p. 552–571, 2010.

KAUR, Bhupinder et al. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 2, p. 398–404, 2012.

KAUR, Lovedeep; SINGH, Jaspreet; SINGH, Narpinder. Effect of glycerol monostearate on the physico-chemical, thermal, rheological and noodle making properties of corn and potato starches. **Food Hydrocolloids**, India, v. 19, p. 839–849, 2005.

KOWITTAYA, Chutarat; LUMDUBWONG, Namfone. Molecular weight, chain profile of rice amylopectin and starch pasting properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, n. 1, p. 216–223, 2014.

LIU, Hongsheng et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009.

LIU, Huihua et al. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 588–597, 2013.

LIU, Peng et al. Glass transition temperature of starches with different amylose / amylopectin ratios. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 3, p. 388–391, 2010.

LÓPEZ, Olivia V. et al. Thermoplastic starch plasticized with alginate–glycerol mixtures: Melt-processing evaluation and film properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 126, p. 83–90, 2015.

MAJEED, K. et al. Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. **Materials and Design**, Malasia, v. 46, p. 391–410, 2013.

MASUTANI, K.; KIMURA, Y. **PLA Synthesis and Polymerization**. 2014.

MENARD, Kevin P. **Dynamic Mechanical Analysis - A Practical Introduction**. second ed. CRC Press, New York, 2008.

MIAO, Ming et al. Structural modification and characterisation of a sugary maize soluble starch particle after double enzyme treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 101–107, 2015.

MISMAN, M. a.; AZURA, A. R.; HAMID, Z. a. a. Physico-chemical properties of solvent based etherification of sago starch. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 397–405, 2015.

MOURTZINOS, Ioannis et al. Encapsulation of Melissa Officinalis leaf's active compounds in β -cyclodextrin and modified starch. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 1679–1685, 2011.

MÜLLER, Carmen M. O.; BORGES, João; YAMASHITA, Fabio. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 293–299, 2009.

MÜLLER, Carmen M. O.; LAURINDO, João Borges; YAMASHITA, Fabio. Composites of thermoplastic starch and nanoclays produced by extrusion and thermopressing. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 2, p. 504–510, 2012.

MÜLLER, Carmen M. O.; PIRES, Alfredo T. N.; YAMASHITA, Fabio. Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 3, p. 426–434, 2012.

MÜLLER, Carmen M. O.; YAMASHITA, Fabio; LAURINDO, João Borges. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 82–87, 2008.

OLIVEIRA, Daiana Cardoso. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (Manihot esculenta Crantz)**.p. 142. Tese, Engenharia de alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

OTHMAN, Siti Hajar. Bio-nanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Types of Biopolymer and Nano-sized Filler. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 296–303, 2014.

PANDEY, Asutosh Kumar. Recent advancements of biodegradable polylactic acid/ polylactide: A review on synthesis, characterization and

applications. **Advanced Materials Letters**, January, p. 1–10, 2013.

PEELMAN, Nanou et al. Use of biobased materials for modified atmosphere packaging of short and medium shelf-life food products. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Bélgica, v. 26, p. 319–329, 2014.

PERES, Anderson M.; PIRES, Ruthe R.; ORÉFICE, Rodrigo L. Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene / thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 210–215, 2016.

ROBERTSON, Gordon L. **Principles and Practice**. third edi ed. CRC Press, New York, 2006.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. a.; FAVIS, B. D. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 2, p. 139–147, 2004.

SARAZIN, Pierre et al. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. **Polymer**, v. 49, n. 2, p. 599–609, 2008.

SHIRAI, M. A. et al. Thermoplastic starch / polyester fi lms: Effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. **Materials Science & Engineering C**, Brazil, v. 33, n. 7, p. 4112–4117, 2013.

SHIRAI, Marianne Ayumi et al. Adipate and Citrate Esters as Plasticizers for Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Sheets. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 1, p. 54–61, 2015.

SIGMA-ALDRICH. **Anidrido Maleico** São Paulo, 2006.

SILVESTRE, Clara; DURACCIO, Donatella; CIMMINO, Sossio. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 12, p. 1766–1782, 2011.

TAGUET, Aurélie; HUNEAULT, Michel a.; FAVIS, Basil D. Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. **Polymer**, v. 50, n. 24, p. 5733–5743, 2009.

TAJUDDIN, Suzlin et al. Rheological properties of thermoplastic starch studied by multipass rheometer. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p.

914–919, 2011.

TAWAKKAL, Intan S. M. A. et al. A review of poly(lactic acid)-based materials for antimicrobial packaging. **Journal of Food Science**, v. 79, n. 8, 2014.

TAYYBA, Ghaffar et al. Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, n. 2, p. 222–229, 2014.

TEIXEIRA, Eliangela De M. et al. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 61–68, 2012.

TIMMERMANN, Ernesto O. Multilayer sorption parameters : BET or GAB values? v. 220, p. 235-260 , 2003.

TIZZOTTI, Morgan J. et al. New ¹H NMR Procedure for the Characterization of Native and Modified Food-Grade Starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Australia, v. 59, p. 6913–6919, 2011.

WANG, Hua; SUN, Xiuzhi; SEIB, Paul. Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 7, p. 1761–1767, 2001.

WEBER, Claus J. **Biobased Packaging Materials for the Food Industry** . A European Concerted Action, Frederiksberg, 2000

WOKADALA, Obiro Cuthbert; EMMAMBUX, Naushad Mohammad; RAY, Suprakas Sinha. Inducing PLA/starch compatibility through butyl-etherification of waxy and high amylose starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 216–224, 2014.

WOOTTHIKANOKKHAN, J. et al. Effect of Blending Conditions on Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Plasticized Poly(lactic acid)/ Maleated Thermoplastic Starch Blends. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 124, p. 1012–1019, 2012.

XIONG, Zhu et al. Surface hydrophobic modification of starch with bio-based epoxy resins to fabricate high-performance polylactide composite materials. **Composites Science and Technology**, v. 94, p. 16–22, 2014.

YADAV, G. D.; THATHAGAR, M. B. Esterification of maleic acid with

ethanol over cation-exchange resin catalysts. **Reactive and Functional Polymers**, v. 52, n. 2, p. 99–100, 2002.

YALKOWSKY, Samuel H.; HE, Yah; JAIN, Parijat. **Aqueous Solubility Data**. second edi ed. CRC Press, New York, 2010.

YAWS, Carl L. **Handbook of Chemical Compounds Data for Process Safety**. 1997.

YOKESAHACHART, Chanakorn; YOKSAN, Rangrong. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid). **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 1, p. 22–31, 2011.

YU, Jiugao; GAO, Jianping; LIN, Tong. Biodegradable thermoplastic starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, n. 9, p. 1491–1494, 1996.

YU, Long; DEAN, Katherine; LI, Lin. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 6, p. 576–602, 2006.

ZENG, Jian-Bing et al. Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 762–768, 2011.

ZHANG, Yu-rong et al. Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 1, p. 358–364, 2013.

ZHU, Fan. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 2015.

ZUO, Ying Feng et al. Effects of dry method esterification of starch on the degradation characteristics of starch/poly(lactic acid) composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 391–402, 2015.

ZUO, Yingfeng et al. Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified corn starch by the dry method. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 62, p. 241–247, 2013.